

THÈSE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Ecole Doctorale : Terre Univers Environnement

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

préparée au **LABORATOIRE DE PLANÉTOLOGIE DE GRENOBLE**

par

Antoine Pommerol

HYDRATATION MINÉRALE À LA SURFACE DE MARS :
CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE, THERMODYNAMIQUE
ET APPLICATION A LA TÉLÉDÉTECTION

Présentée et soutenue publiquement

le 13 janvier 2009

devant le jury composé de :

M. Nicholas Arndt	Laboratoire de Géologie des Chaînes Alpines - Grenoble	Président du jury
M. Laurent Michot	Laboratoire Environnement et Minéralurgie - Nancy	Rapporteur
M. Patrick Pinet	Laboratoire Dynamique Terrestre et Planétaire - Toulouse	Rapporteur
M. Jean-Pierre Bibring	Institut d'Astrophysique Spatiale - Orsay	Examineur
M. Alexandre Simionovici	Laboratoire de Géologie des Chaînes Alpines - Grenoble	Examineur
M. Bernard Schmitt	Laboratoire de Planétologie de Grenoble	Directeur de thèse

Remerciements

Je souhaite adresser en premier lieu mes plus vifs remerciements à Bernard Schmitt pour avoir encadré ce travail de thèse. La supervision scientifique de mes travaux ainsi que les conditions matérielles dont j'ai bénéficié pour les réaliser m'ont toujours semblées exemplaires. Fournir un travail digne de celles-ci a certainement figuré parmi mes premières sources de motivation. Il m'est tout aussi agréable qu'indispensable d'associer à ces remerciements Pierre Beck, Olivier Brissaud, Sylvain Douté et Jérémie Mouginot qui ont tous contribué de façon très significative à l'un ou l'autre des différents aspects des études entreprises.

Laurent Michot et Patrick Pinet reçoivent ma profonde gratitude pour avoir accepté le rôle de rapporteur de cette thèse. Leurs commentaires, interrogations et suggestions ont été autant appréciés par moi-même que par mes collaborateurs désireux d'approfondir dans le futur les sujets abordés lors de cette thèse. Je remercie également très sincèrement Nicholas Arndt, Jean-Pierre Bibring et Alexandre Simionovici pour leur participation au jury.

Les quatre années de préparation de mon master puis de ma thèse me laisseront un souvenir des plus agréables grâce à l'ensemble du personnel du Laboratoire de Planétologie de Grenoble. Qu'il me soit permis d'adresser un grand merci collectif à l'ensemble des personnels permanents ou de passage au LPG lors de ces quatre dernières années.

Je souhaite également associer à ces remerciements Denis Jouglet, Vaitua Leroi et Mathieu Vincendon pour d'intéressantes discussions et collaborations dans le cadre de nos thèses respectives ainsi que François Forget pour nous avoir aimablement fourni les résultats de la simulation GCM de la météorologie martienne et Ted Roush pour la mise à disposition de constantes optiques de minéraux de grande qualité.

Ayant consacré une part non négligeable de mon temps de travail aux activités d'enseignement, je souhaite exprimer ma vive reconnaissance envers Christophe Basile, Phillipe Belleudy, Marlène Delacourt, Emmanuel Le Meur, Jérôme Nomade et Eric Quirico pour leur confiance, leur aide et l'expérience acquise à leur contact.

Sacrifiant à l'usage de conclure cette section par ma famille et mes proches, je me dois cependant d'ajouter que ma reconnaissance envers mes parents et envers Lucie s'étend aussi à une participation concrète à la préparation du manuscrit et de la présentation orale. Pour cela mais surtout pour tout le reste, merci !

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	iv
Introduction	1
1 Eau et minéraux hydratés, acteurs et témoins de l'histoire géologique martienne	5
1.1 La planète Mars.	6
1.1.1 Généralités.	6
1.1.2 Surface et climat	6
1.1.3 Les grandes ères géologiques de l'histoire martienne	8
1.2 Les états physiques de l'eau dans le passé martien	10
1.2.1 Indices géomorphologiques	10
1.2.2 Indices géochimiques et minéralogiques.	13
1.3 Relations entre eau et minéraux dans le cadre du climat martien actuel. . . .	17
1.3.1 Le cycle de l'eau actuel : réservoirs.	17
1.3.2 Le cycle de l'eau actuel : modélisation physique des échanges entre réservoirs.	20
1.3.3 Echanges d'eau impliquant les minéraux : observations et modèles. . .	22
Modèles d'interaction	22
Observations	24
2 Interactions eau - minéraux : aspects thermodynamiques et spectroscopiques	27
2.1 Hydratation minérale : définition des termes et des processus.	28
2.1.1 Diversité des formes d'association entre eau et minéraux	28
Adsorption sur les surfaces externes des grains.	28
Adsorption dans les pores.	28
Adsorption dans des sites cristallographiques particuliers : exemple des smectites	29
Eau structurale : exemple des sulfates	30
Le cas particulier de la ferrihydrite	31
Minéraux hydroxylés.	32
Détermination du type d'hydratation par thermogravimétrie	33
2.1.2 Echanges d'eau entre minéraux et atmosphère	33
Isothermes d'adsorption et de désorption des minéraux	33
Transport de l'eau dans les matériaux poreux	38

	Cas de l'eau structurale : diagramme de stabilité et transitions de phases	39
2.2	Principe de la spectroscopie infrarouge et application à l'hydratation minérale.	42
2.2.1	Spectroscopie vibrationnelle dans le proche-infrarouge.	42
2.2.2	Spectres infrarouges de l'eau.	42
2.2.3	Spectroscopie infrarouge de l'eau d'hydratation.	44
3	Spectroscopie proche infrarouge en réflexion	47
3.1	Etude des surfaces planétaires par spectroscopie en réflexion.	48
3.1.1	Présentation générale de la méthode.	48
3.1.2	Le cas de la surface martienne.	48
3.1.3	Le jeu de données de l'instrument OMEGA	51
	Fonctionnement de l'instrument OMEGA	51
	Structure et calibration du jeu de données	51
	Traitement des données par lots	52
	Utilisation du jeu de données OMEGA avec la suite de logiciels ArcGIS	52
3.2	Analyse des spectres proche-IR en réflexion : modèles numériques.	54
3.2.1	Les données du problème : physique de la spectroscopie en réflexion .	54
3.2.2	Les principaux modèles numériques développés et utilisés	55
3.2.3	Le modèle de transfert radiatif utilisé au LPG. Principe et utilisation .	57
3.3	Analyse des spectres proche-IR en réflexion : expériences en laboratoire. . . .	58
3.3.1	Les différents types de systèmes expérimentaux disponibles.	58
3.3.2	Le spectro-gonio-radiomètre du LPG	59
3.3.3	Contributions au développement et à l'utilisation de l'instrument du LPG.	60
4	Intensité des bandes d'absorption de l'eau dans les minéraux hydratés : texture et géométrie de mesure	65
4.1	Effet de la taille des particules et corrélation avec l'albédo	66
4.1.1	Résumé :	66
4.1.2	Introduction.	66
	Observation des bandes d'hydratation sur les surfaces d'objets du sys- tème solaire.	67
	Relation entre teneur en eau et critères spectraux.	68
	Effet de la taille des particules.	70
	Mélanges et effets de l'albédo.	71
4.1.3	Méthodes	72
	Approche expérimentale	72
	Modélisation du transfert radiatif	80
	Objectif des comparaisons entre expériences et modélisation	81
	Définition des critères spectraux de force de bande	81
4.1.4	Résultats	84
	Matériaux purs avec taille de particule variable	84
	Mélanges entre matériaux hydratés et matériaux sombres avec taille des particules variable.	89
4.1.5	Discussion	105
4.1.6	Conclusion	112
4.2	Effets de la géométrie de mesure	115
4.2.1	Résumé	115
4.2.2	Introduction	115

4.2.3	Méthodes	117
	Approche expérimentale	117
	Modélisation du transfert radiatif	119
	Définition des critères spectraux de force de bande	119
4.2.4	Résultats	120
	Comparaison des résultats pour les surfaces lisses	120
	Modélisation avec un paramètre g dépendant de la longueur d'onde . .	135
	Surfaces couvertes avec des grains de taille millimétrique	135
	Effet de la taille des particules	137
4.2.5	Discussion et conclusion	142
4.2.6	Une utilisation annexe de ces mesures	144
5	Développement du dispositif expérimental SERAC	145
5.1	Objectifs scientifiques et schéma général	146
5.1.1	Contexte scientifique	146
5.1.2	Cahier des charges	146
5.1.3	Schéma général	147
5.2	Développement technique	147
5.2.1	Etudes préalables	148
	Dimensionnement	148
	Interface optique	149
5.2.2	Conception et assemblage.	149
	Enceinte	149
	Contrôleurs PID	152
	Capteurs de pression MKS Baratron	152
	Raccords et vannes	153
	Pompes	153
	Source d'eau	154
	Poste informatique	154
5.2.3	Principales difficultés rencontrées	154
5.3	Validation et protocoles	155
5.3.1	Tests et étalonnage du système final	155
	Tenue au vide statique	155
	Régulation de la température de l'échantillon	155
	Mesure des volumes	156
	Mesure d'adsorption « à vide »	156
	Correction photométrique de l'effet de la vitre en saphir	158
5.3.2	Mise au point des protocoles de mesure.	160
	Chargement de l'échantillon et préparation des mesures	160
	Mesures en adsorption	161
	Mesures en désorption	161
5.3.3	Traitement des données	162
5.3.4	Une application annexe du système expérimental SERAC : étude spec- troscopique de la sublimation d'un sol glacé	162
5.4	Conclusion et perspectives	163
6	Mesures spectroscopiques et thermodynamiques sur le dispositif expéri- mental SERAC	165

6.1	Adsorption d'eau sur des analogues du sol martien : thermodynamique et spectroscopie	166
6.1.1	Introduction	166
6.1.2	Méthodes	166
	Dispositif expérimental	166
	Description des échantillons	167
	Procédure expérimentale	169
6.1.3	Résultats	173
	Isothermes d'adsorption et de désorption	173
	Spectres proche infrarouge	178
6.1.4	Discussion	186
	Isothermes d'adsorption	186
	Résultats du modèle BET	188
	Signatures spectrales de l'eau dans les minéraux hydratés	189
6.1.5	Conclusion	197
6.2	Cinétiques des échanges d'eau entre atmosphère et échantillon : adsorption et diffusion	199
6.2.1	Introduction	199
6.2.2	Résultats et discussion	199
	Etude des cinétiques par spectroscopie en réflexion	199
	Etude des cinétiques par thermodynamique	203
6.2.3	Conclusion et perspectives	205
7	Application à la surface martienne	207
7.1	Résumé	208
7.2	Variabilité spatiale des bandes d'hydratation	208
7.2.1	Introduction	208
7.2.2	Méthodes	209
7.2.3	Corrélation entre force de la bande à 3 μm et albédo sur le jeu de données OMEGA	211
7.2.4	Effet de la taille des grains : utilisation conjointe des jeux de données OMEGA et TES	216
7.2.5	Conclusion et perspectives	218
7.3	Variabilité temporelle des bandes d'hydratation	219
7.3.1	Introduction	219
7.3.2	Méthodes	219
7.3.3	Résultats et discussion	221
	Mosaïques	221
	Etudes locales	225
7.3.4	Conclusion et perspectives	227
	Conclusion générale et perspectives	229
	Bibliographie	235
	Liste des publications et communications relatives à la thèse	253

Introduction

L'état actuel et l'évolution passée de l'hydrosphère martienne sont au centre des problématiques scientifiques concernant la planète rouge. Ces questions orientent ainsi très largement les programmes d'exploration des différentes agences spatiales. L'eau est actuellement présente dans l'atmosphère martienne dans son état gazeux et à l'état solide sous forme de nuages de glace. Si certains indices laissent présager de la présence fugace et transitoire de faibles volumes d'eau liquide en surface à l'époque actuelle, des étendues d'eau bien plus imposantes et pérennes ont laissé de nombreuses empreintes, tant morphologiques que chimiques et minérales, dans les régions les plus anciennes. Les processus géologiques, climatiques et météorologiques actuels et anciens se mêlent pour aboutir à une vaste diversité des réservoirs d'eau à la surface et dans le sous-sol martien.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire porte essentiellement sur la caractérisation de l'hydratation minérale à la surface de Mars par des méthodes spectroscopiques et thermodynamiques. Une part importante d'expérimentation en laboratoire sur des matériaux analogues du régolithe martien conduit à la mesure de diverses grandeurs permettant de mieux appréhender la nature et les propriétés de l'eau présente dans ou sur les grains des minéraux du régolithe. Ces grandeurs sont soit nécessaires à la paramétrisation des modèles de cycle de l'eau allouant un rôle au régolithe soit utiles pour l'interprétation minéralogique et climatique des jeux de données de télédétection obtenus par divers instruments opérant depuis l'orbite martienne.

Les trois premiers chapitres de cette thèse présentent le contexte scientifique du travail réalisé et détaillent les méthodes employées. Le premier chapitre décrit l'état actuel des connaissances sur les réservoirs d'eau martiens actuels et passés en insistant particulièrement sur la formation des minéraux hydratés dans le passé martien d'une part et sur les échanges actuels entre régolithe et atmosphère d'autre part. Le deuxième chapitre précise nombre de définitions d'objets et de processus abordés dans le premier chapitre en les éloignant du contexte martien. On revient ainsi sur la nomenclature et les définitions des minéraux hydratés en détaillant les processus physiques d'échange d'eau entre minéraux et atmosphère. On expliquera d'autre part la façon dont les minéraux hydratés sont identifiés par la méthode de spectroscopie dans le proche infrarouge. La mise en œuvre de cette spectroscopie dans le contexte particulier de la télédétection planétaire fait l'objet du troisième chapitre. Le cas de la spectroscopie dite « en

réflexion » est ainsi traité au travers de trois sections respectivement dévolues aux présentations des instruments orbitaux, des modèles physiques de transfert radiatif et des expériences en laboratoire. Dans chacun des cas, l'accent sera porté sur le jeu de données, le modèle et l'instrument de laboratoire effectivement employés pour les travaux réalisés et présentés dans la suite du manuscrit. Il s'agit respectivement du spectromètre imageur OMEGA de la sonde Mars Express, de la simulation de transfert radiatif en milieu granulaire Spectrimag et du « spectro-gonio-radiomètre » du LPG.

Le quatrième chapitre regroupe deux études portant sur la détection et la caractérisation des minéraux hydratés par spectroscopie proche-infrarouge en réflexion. Nous réalisons des expériences en laboratoire et des modélisations de transfert radiatif pour décrire l'influence de la taille des grains et de l'albédo des surfaces d'une part et de la géométrie de la mesure d'autre part sur les signatures spectrales de l'hydratation minérale. Nous décrivons ainsi les relations quantitatives entre divers critères spectraux et les paramètres de la surface et de la mesure évoqués. Les résultats de ces études sont alors discutés en termes de télédétection des minéraux hydratés. Nous sommes ainsi en mesure d'estimer les gammes de variations des critères spectraux usuels sur la surface martienne compte tenu des variabilités observées des paramètres de surface ou de la mesure. Nous proposons d'autre part des méthodes permettant de distinguer au mieux l'effet de chacun des paramètres considérés. Ces méthodes seront à nouveau discutées lors de leur application à la surface de Mars au chapitre sept.

Les chapitres cinq et six portent respectivement sur le développement puis l'utilisation d'un dispositif expérimental original appelé SERAC, acronyme pour « Spectroscopie en Réflexion sous Atmosphère Contrôlée ». Ce dernier permet de réaliser simultanément la caractérisation spectroscopique et thermodynamique de l'adsorption ou de la désorption d'eau sur des matériaux analogues du régolithe martien. Nous présentons les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau de six matériaux mesurées à basse température (243 K) et les spectres en réflectance dans le domaine du proche infrarouge correspondant à chacune des étapes de l'hydratation. La question des cinétiques de l'adsorption et de la diffusion de l'eau est également abordée. Les résultats sont alors discutés en termes d'échanges d'eau entre atmosphère et régolithe sur Mars d'une part et de détection fine des différents types d'hydratation par spectroscopie proche infrarouge sur Mars ou d'autres surfaces du Système Solaire d'autre part.

Enfin, le septième et dernier chapitre de cette thèse présente les premières étapes de l'application des résultats obtenus en laboratoire à l'exploitation du jeu de données OMEGA, spectromètre imageur embarqué sur la sonde Mars Express. La question des origines des variations spatiales et temporelles des signatures spectrales de l'hydratation minérale est notamment posée. Nous montrons dans un premier temps que les différentes relations et méthodes présentées au chapitre quatre s'appliquent bien au cas de la surface martienne. Une nette corrélation linéaire entre l'aire de la bande à 3 μm et l'albédo de la surface est notamment mise en évidence. Des écarts à cette linéarité sont interprétés, grâce au travail préalable en laboratoire, comme des indices de différence de nature des phases porteuses de l'hydratation.

L'utilisation conjointe des données thermiques obtenues par l'instrument TES (MGS) et des spectres proche infrarouge de l'instrument OMEGA permet de confirmer les effets importants de la taille des grains qui semblent prépondérants sur une large part de la surface martienne. Les variations temporelles des bandes d'hydratation sur la surface martienne sont étudiées par différentes méthodes. Nous nous sommes notamment appliqués à déterminer les relations entre l'humidité relative de l'atmosphère au contact du régolithe calculée grâce au modèle climatique du LMD et la force des signatures spectroscopiques de l'hydratation sur les spectres OMEGA. Si de très nettes corrélations entre ces paramètres sont régulièrement observées, l'interprétation de celles-ci reste délicate en raison de fortes similitudes entre les effets spectroscopiques de l'hydratation minérale en surface et de nuages de glace dans l'atmosphère.

Eau et minéraux hydratés, acteurs et témoins de l'histoire géologique martienne

1.1 La planète Mars.

1.1.1 Généralités.

Il y a 4,6 milliards d'années, l'effondrement de la nébuleuse protosolaire donne naissance à l'ensemble des objets du système solaire. Accrétées depuis un matériau relativement homogène, les quatre planètes telluriques ont subi des évolutions géologiques divergentes aboutissant à la diversité des états de surface actuellement observée. La compréhension des causes et des modalités de ces évolutions est un thème central de la planétologie moderne. Mars est sans conteste l'objet du système solaire le plus étudié après notre propre planète. Proche et relativement simple à atteindre, la planète rouge présente également de nombreuses similitudes avec la Terre, expliquant en partie l'intérêt scientifique et médiatique qu'elle suscite.

Mars présente un rayon deux fois inférieur à celui de la Terre¹. Le rapport entre volume et surface varie du même facteur entre les deux planètes impliquant des régimes de refroidissement très différents et par conséquent des évolutions géologiques à long terme dissemblables.

Mars effectue une révolution autour du Soleil en 687 jours terrestres à une distance moyenne de 1,5 unité astronomique. Si l'obliquité de la planète rouge est actuellement similaire à celle de la Terre, respectivement 25,20° et 23,44°, ce paramètre est susceptible de varier très fortement dans le cas de Mars (Laskar et Robutel, 1993). L'alternance des saisons et le climat global s'en trouvent alors largement modifiés. De plus, l'orbite de Mars est fortement elliptique (excentricité de 0,09) contrairement à celle de la Terre. La forte valeur de ce paramètre a également des répercussions sur le climat Martien. Enfin, avec une période de rotation de 24,6 heures, Mars présente des journées, appelées « sols », d'une durée sensiblement égale aux journées terrestres.

1.1.2 Surface et climat

Surnommée « planète rouge » en raison de son éclat coloré visible à l'œil nu, Mars présente dès lors qu'elle est regardée avec un instrument, aussi rudimentaire soit-il, trois types différents de surfaces. Les régions équatoriales et tropicales sont divisées en régions brillantes rougeâtres et en régions sombres et noires alors que les deux régions polaires sont de couleur blanche. Les zones de couleur noire et de couleur rouge correspondent à des surfaces rocheuses de pétrologie différente alors que les zones de couleur blanche sont recouvertes de dépôts glacés. Les limites entre ces trois types de surfaces semblent mouvantes à l'échelle des saisons. L'observation de cette variabilité temporelle dans la répartition spatiale des différents types de terrains a très tôt fait l'objet d'interprétations diverses.

La pétrologie martienne est largement dominée par les roches magmatiques éruptives. Une activité volcanique ininterrompue depuis 4,5 milliards d'années a permis la mise en place d'une

¹ Respectivement 3400 et 6350 km

croûte épaisse composée majoritairement de laves de composition basaltique à andésitique (Bandfield *et al.*, 2000). Les minéraux majeurs associés à ces pétrologies sont les feldspaths de type plagioclase, les pyroxènes et l'olivine. Des édifices volcaniques de taille et de dimension variées constellent la surface martienne, correspondant à des types de processus volcaniques différents. En premier lieu, une dichotomie majeure entre les « plateaux » élevés de l'hémisphère sud (altitude moyenne de +2 km) et les « plaines » de faible élévation (altitude moyenne de -4 km) de l'hémisphère nord doit être notée (Smith *et al.*, 1999). Cette dichotomie entre deux types de croûtes s'étend à nombre de propriétés de la surface martienne. Ainsi, la cratérisation intense des plateaux de l'hémisphère sud montre leur antériorité par rapport aux plaines lisses de l'hémisphère nord. L'épaisseur de la croûte atteint 60 km sous les hauts plateaux du sud alors qu'elle plafonne à 30 km sous les plaines boréales (Neumann *et al.*, 2004). L'étude de la composition minéralogique des roches superficielles semble indiquer une composition basaltique pour les roches des plateaux du sud alors que les roches des plaines boréales présenteraient une composition plus andésitique (Bandfield *et al.*, 2000). En revanche, l'opposition entre terrains clairs (de couleur rouge) et terrains sombres (de couleur noire) ne correspond pas à la dichotomie crustale précédemment évoquée. Il s'agit essentiellement de la variabilité spatiale du recouvrement des roches de la surface par une fine poussière éolienne riche en oxyde de fer. C'est cette poussière qui est mise en suspension par les vents violents et obscurcit régulièrement la totalité de l'atmosphère martienne lors de tempêtes de poussière globales.

Hormis les processus volcaniques, des processus sédimentaires ont également été à l'œuvre à plusieurs époques de l'histoire martienne. Si leur importance relative en termes de volumes de roches déposées est négligeable comparée aux processus magmatiques, les processus sédimentaires sont des témoins précieux de l'histoire de la planète rouge. Les processus sédimentaires et les pétrologies et minéralogies associées à la présence de l'eau sont notamment discutés en détail en section 2 de ce chapitre. Le terme « régolithe » sera régulièrement utilisé tout au long de ce manuscrit. Il désigne l'horizon superficiel du sol martien, formé de matériaux particuliers de taille variable (du micromètre au centimètre) qui est présent sur la majorité de la surface martienne. Ce régolithe est formé par l'altération physique des roches de la croûte martienne sous l'effet des impacts météoritiques, de l'érosion éolienne, des explosions volcaniques... Le régolithe revêt une importance majeure car il est en contact direct avec l'atmosphère à son sommet. Ses propriétés influent donc fortement sur les possibles échanges de matière et d'énergie entre la croûte rocheuse et l'atmosphère.

Le troisième type de surface présent à la surface de Mars correspond aux dépôts glacés de couleur blanche visibles dans les régions polaires. Il s'agit de calottes permanentes recouvertes et entourées de dépôts saisonniers de glace d'eau et de dioxyde de carbone (James *et al.*, 1992). La répartition spatiale de ces accumulations de glace évolue de façon importante au fil des saisons. Leur surface augmente ainsi au cours de l'automne puis de l'hiver et se réduit au cours du printemps puis de l'été successivement dans chaque hémisphère. Un échange de matière important entre la surface et l'atmosphère s'opère de cette façon, aussi bien pour le dioxyde de

carbone que pour l'eau. Néanmoins les cycles des deux molécules sont très dissemblables. Le CO_2 est en effet le composé gazeux très largement majoritaire dans l'atmosphère martienne ($> 95\%$) alors que la vapeur d'eau n'est présente qu'à l'état de trace (moins de $100\ \mu\text{m}$ précipitables). Ainsi, les cycles successifs de condensation/sublimation du CO_2 dans les zones polaires impliquent le tiers de l'atmosphère martienne engendrant des variations saisonnières de pression considérables. De même, les teneurs en vapeur d'eau de l'atmosphère martienne oscillent essentiellement en fonction de l'évolution de la quantité de glace d'eau stockée dans les condensats saisonniers de l'hémisphère nord. Le champ de stabilité des glaces d'eau et de CO_2 est régi par les conditions de pression et de température. Par rapport à la Terre, les valeurs de ces deux paramètres sont très faibles. La pression moyenne au sol est de 6,1 mbar mais montre de fortes variations en raison des considérables différences d'altitude rencontrées à la surface de Mars (de -8 km à +25 km). Cette atmosphère ténue ne génère que peu d'effet de serre (environ 3 K). Les températures observées à la surface de Mars sont donc faibles et très variables spatialement et temporellement, à l'échelle du cycle saisonnier comme à l'échelle du cycle diurne. La température moyenne est de 220 K (-53°C) alors que les températures minimale et maximale sont respectivement de 145 K (-128°C) et 300 K ($+27^\circ\text{C}$).

1.1.3 Les grandes ères géologiques de l'histoire martienne

L'analyse du taux de cratérisation des surfaces planétaires permet de dater celles-ci de façon relative. Dans le cas de la surface lunaire, il a été possible d'étalonner celle-ci de façon absolue grâce à la datation par radio-chronologie des échantillons ramenés par les missions Apollo et Luna. Néanmoins, l'extrapolation de cette échelle absolue au cas de la surface martienne est compliquée et nécessite de faire des hypothèses fortes sur le rapport des taux de cratérisation entre l'orbite terrestre et l'orbite martienne. Les incertitudes sur les âges absolus des terrains martiens restent donc élevées malgré l'amélioration régulière des méthodes de mesure et de calcul (Hartmann et Neukum, 2001).

On divise classiquement l'histoire géologique martienne en trois grandes ères. On les désigne, de la plus ancienne à la plus récente, sous les noms de « Noachien », « Hespérien » et « Amazonien ». La transition entre le Noachien et l'Hespérien a lieu entre 3,5 et 4 milliards d'années. Un des événements majeurs de l'histoire martienne marque cette transition. Il s'agit de la disparition du champ magnétique actif qui laisse place à un faible champ rémanent localisé dans les plateaux noachiens. La perte du champ magnétique actif a sans doute provoqué des changements climatiques majeurs en permettant un échappement atmosphérique accéléré. La transition entre l'Hespérien et l'Amazonien est quant à elle datée entre 2,5 et 3,5 milliards d'années. Les hauts plateaux de l'hémisphère sud sont d'âge Noachien alors que les basses plaines de l'hémisphère nord sont d'âge Amazonien. Les terrains hespériens sont pour la plupart localisés autour de la limite entre les deux types de terrains précédemment évoqués.

Les terrains appartenant à chacune de ces ères diffèrent en premier lieu et par définition par leur taux de cratérisation, lui-même lié à l'âge de l'arrêt du volcanisme. De plus, le type de

volcanisme rencontré évolue largement au cours du temps. Enfin, les témoins géomorphologiques et minéralogiques de l'état de l'hydrosphère à chaque époque sont nombreux et seront décrits en détails dans la deuxième section de ce chapitre.

1.2 Les états physiques de l'eau dans le passé martien

1.2.1 Indices géomorphologiques

A la fin du XIX^{eme} et jusqu'au début du XX^{eme} siècle, une large partie de la communauté scientifique, menée successivement par Schiaparelli puis Lowell, se persuade de l'existence à la surface de Mars de vastes étendues d'eau reliées par des « canaux ». Il sera démontré plus tard qu'il ne s'agissait que d'illusions d'optique amplifiées par l'imagination des observateurs. Néanmoins, jusqu'aux débuts de l'ère spatiale, nombre de scientifiques restent convaincus que la surface martienne présente de l'eau liquide en surface rendant éventuellement possible l'existence d'une forme de vie. Le premier survol rapproché de Mars est effectué par la sonde Mariner 4 en 1965. Il révèle une surface aride et cratérisée, plus proche de celle de la Lune que de celle de la Terre. La trajectoire du survol ne permet en effet d'imager que les hauts plateaux cratérisés de l'hémisphère sud. Le même scénario se reproduit en 1969 avec les survols successifs des sondes Mariner 6 et 7 qui imagent 20 % de la surface totale de Mars, toujours au coeur des zones les plus cratérisées. Un changement profond de paradigme s'opère alors quant à la possibilité de l'existence d'eau liquide et de vie sur Mars.

Cependant, à peine deux années plus tard, la sonde Mariner 9 devient le premier satellite artificiel à orbiter autour de Mars. La cartographie, enfin globale, qu'elle dresse de la surface martienne permet de mettre en évidence une variété insoupçonnée de structures morphologiques. Au-delà de la découverte des structures majeures que sont le dôme volcanique de Tharsis et le canyon Valles Marineris, plusieurs clichés mettent en évidence des structures ressemblant à des fleuves et chenaux terrestres. S'ils n'ont aucun rapport avec les hypothétiques « canaux » cartographiés par Schiaparelli et Lowell, leur découverte remet au centre du débat la question de l'eau liquide. Les missions suivantes n'auront alors de cesse de compléter l'inventaire et d'offrir des détails toujours plus précis des structures géologiques liées à l'écoulement d'eau liquide à la surface de Mars (Carr, 1996).

Sur les plateaux d'âge Noachien, on observe de très nombreuses « vallées ramifiées » de structure dentritique et de longueur souvent supérieure à 500 km. Réparties de façon homogène sur les hauts plateaux de l'hémisphère sud, ces vallées sont majoritairement interprétées par l'écoulement durable d'eau liquide. L'observation de deltas à l'embouchure de certaines vallées (figure 1.1 a) renforce cette hypothèse (Malin et Edgett, 2003). L'origine de cette eau, précipitations atmosphériques ou subsurface, reste néanmoins beaucoup plus débattue (Mangold *et al.*, 2004). Dans tous les cas, leur existence suggère que le climat martien était plus doux et l'atmosphère plus dense au Noachien. L'existence d'un océan recouvrant les plaines boréales au Noachien puis à l'Hespérien a régulièrement été avancée depuis plusieurs décennies (Parker *et al.*, 1989, 1993; Head *et al.*, 1999; Clifford et Parker, 2001; Perron *et al.*, 2007). Fondée sur des observations géomorphologiques et en accord avec certains modèles hydrologiques, elle ne peut néanmoins pas être corroborée par des arguments minéralogiques. Pour cette raison, cette hypothèse reste encore extrêmement débattue.

La transition du Noachien à l'Hespérien se caractérise par un changement drastique de la morphologie des structures d'écoulements attribuées à l'eau liquide. Les vallées ramifiées typiques du Noachien font place à d'imposants « chenaux de débâcle » rectilignes et à fond plat, larges de 10 à 100 km pour une longueur atteignant 2000 km (figure 1.1 b). Par analogie avec des structures terrestres d'aspect similaire, l'hypothèse privilégiée pour leur formation est la vidange brutale d'un aquifère de subsurface faisant suite à une importante augmentation du flux géothermique, probablement liée à un événement volcanique (Baker *et al.*, 1992; Carr, 1996). Selon toute vraisemblance, le climat martien a été bouleversé lors de la transition entre Noachien et Amazonien. Il est intéressant de constater que ce changement climatique coïncide avec d'autres événements majeurs de l'histoire martienne tels que la disparition du champ magnétique actif, la surrection de Tharsis et l'ouverture de Valles Marineris. Un lien entre tous ces épisodes semble s'imposer mais les modalités précises de la succession des événements restent à élucider.

La longue ère amazonienne se caractérise par une absence totale de structures de grande échelle liées à l'écoulement de l'eau liquide. Pendant tout l'amazonien, le climat est vraisemblablement resté très semblable à celui qui règne actuellement, caractérisé par des températures et une pression très faibles. Néanmoins, certaines structures d'écoulement de taille kilométrique récemment découvertes (Malin et Edgett, 2000) laissent envisager des écoulements ponctuels et transitoires d'eau liquide à la surface de Mars tout au long de l'amazonien et jusqu'à aujourd'hui (Malin *et al.*, 2006). Ces structures d'écoulement (figure 1.1), appelées « ravines » mais plus connues sous le terme anglais « gullies » (figure 1.2 c) ont fait naître un certain nombre d'interprétations. La majorité des hypothèses impliquent la présence d'eau liquide pendant une durée allant de quelques secondes à quelques heures. La source de l'écoulement se situerait en proche subsurface. Cependant, les mécanismes de préservation d'aquifères en proche subsurface et de déstabilisation soudaine de ces aquifères restent encore mystérieux. De plus, d'autres mécanismes n'impliquant pas l'eau comme agent d'érosion semblent également plausibles.

S'il apparaît probable que le climat martien soit resté froid et sec tout au long de l'amazonien, de récentes observations montrent une variabilité certaine du climat à l'échelle des derniers millions d'années. Head *et al.* (2003, 2005) présentent des évidences d'accumulation récente de glace à latitude moyenne et basse (30° dans chaque hémisphère). Les traces géologiques des glaciations sont des dépôts stratifiés d'épaisseur métrique montrant des indices de déformation visqueuse (Milliken *et al.*, 2003) et des glaciers rocheux sur les flancs des grands volcans de Tharsis ou du bassin d'impact Hellas. La datation de ces formations est délicate et imprécise mais indique néanmoins clairement des âges jeunes, de l'ordre de centaines de milliers ou de millions d'années. Murray *et al.* (2005) identifient dans la région de Cerberus Fossae une « mer gelée » couverte de l'équivalent d'une banquise terrestre fracturée. La profondeur de cette mer pourrait atteindre 45 mètres. La comptage des cratères indique un âge très jeune : 5 ± 2 Ma. Cette interprétation est cependant contestée. Il semble en effet possible d'obtenir des structures similaires lors d'éruptions volcaniques engendrant une lave très fluide (Sakimoto

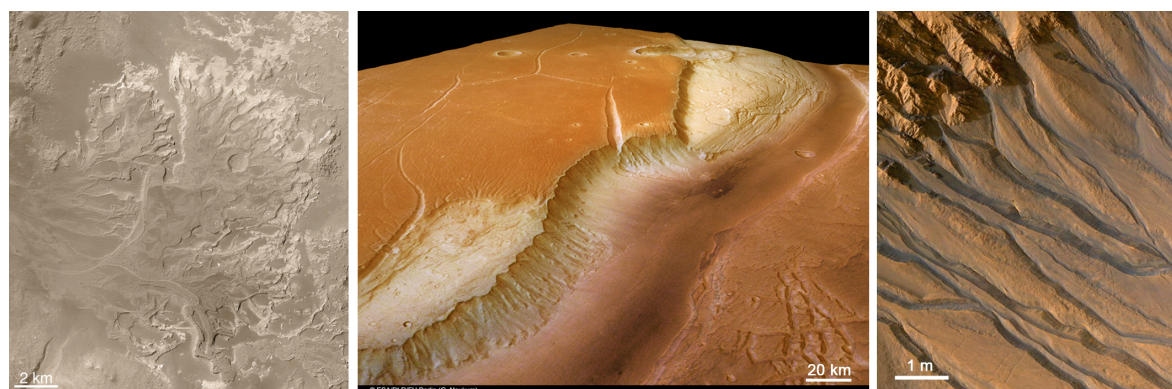


FIG. 1.1: Exemples de structures géologiques associées à l'action de l'eau aux trois grandes époques de l'histoire martienne. A gauche : delta sédimentaire dans le cratère Heberswalde indiquant un écoulement d'eau liquide durable au Noachien (image MOC / MGS). Au centre : vue oblique d'un chenal de débâcle typique du Noachien (image et modèle topographique HRSC / Mex). A droite : gros plan sur des "gullies" interprétés par certains comme des traces de ruissellement actuel d'eau liquide (image HIRISE / MRO).

et al., 2007). Faute d'information supplémentaire, il semble pour l'heure difficile de trancher entre les différentes hypothèses.

Sur Terre, les changements climatiques entraînant une alternance d'ères glaciaires et interglaciaires sont régis par la variation cyclique des paramètres orbitaux. Un processus similaire est envisagé sur Mars. Laskar et Robutel (1993) ont pu calculer de façon très précise les variations passées des principaux paramètres orbitaux de Mars. Ces auteurs mettent notamment en évidence les variations cycliques de très forte amplitude de l'obliquité. En effet, contrairement à la Terre pour laquelle ce paramètre est stabilisé par la présence d'un satellite naturel massif (Laskar *et al.*, 1993), Mars voit l'inclinaison de son axe de rotation osciller régulièrement de plusieurs dizaines de degrés. Ces fortes variations d'obliquité entraînent d'importantes variations de la répartition de l'énergie solaire incidente selon la latitude (Laskar *et al.*, 2004) et donc des changements climatiques importants. L'accumulation de glace dans les zones tropicales lors des périodes de forte obliquité est une hypothèse avancée et souvent privilégiée pour expliquer la présence de traces de glaciation (Head *et al.*, 2003, 2005; Murray *et al.*, 2005). Un mécanisme de formation des « gullies » faisant intervenir les changements d'obliquité a aussi été avancé (Costard *et al.*, 2002). L'hypothèse de relations de cause à effet entre les cycles astronomiques et les indices géologiques a récemment été renforcée par l'introduction du forçage astronomique dans les modèles climatiques de type GCM ². Forget *et al.* (2006) ont ainsi étudié les effets d'un passage de l'obliquité à 45° en conservant les autres paramètres du climat actuel inchangés. Ils observent l'accumulation de glace sur les flancs des volcans de Tharsis et du cratère Hellas, précisément là où des glaciers rocheux avaient auparavant été identifiés (Head *et al.*, 2005).

²Global Circulation Model, voir section 1.3.2.

1.2.2 Indices géochimiques et minéralogiques.

Ce paragraphe résume certaines découvertes faites dans les champs de la géochimie et de la minéralogie. Cependant, je ne fournis ici que peu de détails sur la nature et les propriétés des minéraux en question. En effet, la plupart des grandes familles de minéraux évoquées dans les lignes qui suivent font l'objet d'une description plus complète dans la première section du chapitre 2.

Comme la géomorphologie, l'étude des compositions chimique et minéralogique de la surface martienne permet de mieux cerner le rôle de l'eau au cours de l'histoire géologique de la planète rouge. La détermination de ces compositions a été un objectif récurrent au cours des missions successives aussi bien depuis l'orbite qu'au sol. C'est néanmoins depuis la Terre que les premiers indices de la présence d'eau ont été obtenus. Moroz (1964) observe une absorption entre 2 et 4 μm qu'il attribue à une « eau de cristallisation ». Cette eau d'hydratation des minéraux de surface sera par la suite observée par une série d'instruments orbitaux : IRS / Mariner 6 & 7 (Pimentel *et al.*, 1974), ISM / Phobos-2 (Bibring *et al.*, 1989), TES / MGS (Kuzmin *et al.*, 2004), OMEGA / Mars Express (Bibring *et al.*, 2006), CRIMS / MRO (Mustard *et al.*, 2008; Roach *et al.*, 2008a,b). L'identification et l'analyse des phases minérales porteuses de cette hydratation permettent de remonter aux paléo environnements de formation des minéraux hydratés.

L'analyse in-situ des sols martiens par les deux atterrisseurs Viking (Clark *et al.*, 1982) révèle plusieurs surprises. Les compositions sont assez semblables sur les deux sites d'atterrissage mais diffèrent assez fortement d'une composition basaltique terrestre typique. Notamment, les teneurs en fer (Fe), soufre (S) et chlore (Cl) sont anormalement élevées alors que les teneurs en magnésium (Mg) et aluminium (Al) sont faibles. Les fortes teneurs en fer, soufre et volatiles ont été interprétées de façon contradictoire soit comme une évidence d'enrichissement du sol en sels d'origine sédimentaire soit comme une évidence de différence majeure de composition entre lithosphères terrestre et martienne. L'analyse des météorites SNC, d'origine martienne, indique en effet un enrichissement en fer de la croûte et du manteau martiens par rapport à la Terre (Dann *et al.*, 2001). Par contre, les concentrations lithosphériques en S et Cl ne semblent pas pouvoir expliquer leurs teneurs élevées relevées dans le régolithe. De plus, ces deux éléments apparaissent particulièrement enrichis au sein d'agglomérats et « croûtes d'induration » laissant présager de l'existence de processus de cimentation du sol par des sels (Banin *et al.*, 1992).

L'importance des accumulations de sels, majoritairement des sulfates, dans les sols martiens a par la suite été attestée par les missions Pathfinder (Bell *et al.*, 2000) et les Mars Exploration Rovers (MER) Spirit (Wang *et al.*, 2006b) et Opportunity (Squyres *et al.*, 2004). Opportunity identifie notamment la jarosite (Klingelhöfer *et al.*, 2004), sulfate de potassium et de fer sur son site d'atterrissage de Meridiani Planum. Dans le cratère Gusev, c'est un sulfate de magnésium qui est suspecté d'après les corrélations élémentaires. L'étude de la répartition des sulfates sur la surface martienne prendra un nouveau relief avec les données du spectromètre imageur

OMEGA, instrument dont il sera largement question dans la suite du manuscrit (chapitre 3, section 1). OMEGA identifie des concentrations importantes de sulfates au sein du canyon Valles Marineris, dans les dunes circum-polaires boréales et dans la région de Terra Meridiani (Gendrin *et al.*, 2005; Griffes *et al.*, 2007; Langevin *et al.*, 2005; Mangold *et al.*, 2008). Les phases kieserite (sulfate magnésien monohydraté) et gypse (sulfate calcique dihydraté) sont formellement identifiées. Des phases « polyhydratées » dont la composition cationique reste malheureusement impossible à déterminer sont également observées. Depuis 2006, le spectromètre imageur CRISM cartographie avec une résolution spatiale accrue les affleurements de sulfates identifiés par OMEGA (Roach *et al.*, 2008a,b). Les hypothèses envisagées pour la formation des dépôts de sulfates font majoritairement intervenir la précipitation depuis une étendue d'eau (évaporites) ou l'altération des matériaux crustaux volcaniques par des circulation de fluides acides en sous-sol.

Tout comme le soufre (S), on a vu que le chlore (Cl) présentait des concentrations inhabituelles et une variabilité forte dans les sols martiens. Osterloo *et al.* (2008) ont récemment utilisé les données de la caméra infrarouge THEMIS / Mars Odyssey pour réaliser une cartographie globale des minéraux contenant du chlore. Ces auteurs ont identifié 200 emplacements portant une signature spectrale attribuée à de tels minéraux, tous situés au sein de dépressions dans les hauts plateaux cratérés de l'hémisphère sud. Les minéraux chlorés semblent présents au sein d'unités géologiques claires montrant des morphologies de fracturations polygonales. Les auteurs privilégient l'hypothèse d'une précipitation d'évaporites pour expliquer leurs observations.

En compagnie des « sels » sulfatés et chlorés, une autre famille de minéraux sédimentaires / évaporitiques a été largement évoquée comme traceur de l'état de l'hydrosphère martienne. Il s'agit des carbonates, principaux constituants des roches sédimentaires sur Terre. Des carbonates sont identifiés en très faibles proportions ($< 1\%$) dans certaines météorites martiennes (Gooding, 1992). Si quelques observations spectroscopiques présentent une possible ambiguïté vis-à-vis de la détection de carbonates en surface (Roush *et al.*, 1989; Calvin *et al.*, 1994), il est majoritairement admis que les carbonates, s'ils sont présents à la surface de Mars, le sont en très faible proportion. Bandfield *et al.* (2003) observent néanmoins grâce au spectromètre TES des traces de carbonates (entre 2 et 5 % en masse) dans l'atmosphère martienne mais sans identifier de source localisée en surface. Le spectromètre imageur OMEGA, particulièrement adapté à la détection de ces minéraux, n'a pas révélé leur présence au-dessus d'une limite de détection estimée autour de quelques % en masse (Bibring *et al.*, 2005). Cette absence de carbonates est souvent avancée comme un argument s'opposant à la présence de grandes quantités d'eau liquide stable au Noachien, notamment l'hypothétique océan boréal. Néanmoins, il semble possible d'inhiber la formation de carbonates en postulant un océan acide du fait d'une atmosphère riche en CO_2 (Fairén *et al.*, 2004).

Si les carbonates ne font pas partie des minéraux dominants de la croûte martienne, l'importance d'une autre famille de minéraux a été révélée depuis quelques années. Il s'agit des

phyllosilicates. Ces minéraux sont suspectés depuis plusieurs décennies, par analogie avec l'altération des roches volcaniques terrestres et grâce à des arguments spectroscopiques. Hunt *et al.* (1973) observent une absorption à $9\ \mu\text{m}$ dans l'atmosphère martienne qu'ils attribuent à de la montmorillonite présente dans les poussières en suspension. Cette attribution sera débattue par la suite (Roush *et al.*, 1989). Toulmin *et al.* (1977) suggèrent la nontronite (smectite ferrique) comme composant majeur des sols analysés par les atterrisseurs Viking. Néanmoins, les études de la gamme spectrale du proche-infrarouge ont longtemps fourni des arguments s'opposant à la présence d'argiles en grande quantité. Ce n'est qu'avec l'instrument OMEGA qu'une cartographie détaillée des phyllosilicates pourra enfin être établie (Poulet *et al.*, 2005; Bibring *et al.*, 2006). Les phyllosilicates sont largement distribués au sein de formations affleurant dans les hauts plateaux cratérisés de l'hémisphère sud. Par contre, ils n'apparaissent pas comme un composant majeur de la poussière de surface. Des phyllosilicates ont également été observés in-situ dans le cratère Gusev par le rover Spirit (Wang *et al.*, 2006c).

Le dernier groupe de minéraux en relation avec l'histoire de l'eau sur Mars non encore évoqué est celui des oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes de fer. Chevrier et Mathé (2007) proposent dans un article de synthèse sur la minéralogie martienne une description exhaustive des membres de ce groupe les plus importants dans le cadre de l'étude de la surface martienne. Le plus étudié des minéraux de ce groupe est l'hématite (Fe_2O_3) dont une variété, l'« hématite cristalline grise », a été détectée depuis l'orbite martienne par le spectromètre TES (Christensen *et al.*, 2000, 2001) dans le canyon Valles Marineris ainsi que sur la plaine de Meridiani Planum. C'est cette dernière détection qui a motivé le choix de ce site d'atterrissage pour le rover MER-B Opportunity. Au sol, l'hématite a été observée sous formes de concrétions sphériques de taille millimétrique (Squyres *et al.*, 2004).

Bibring *et al.* (2006) utilisent les résultats de la cartographie minéralogique réalisée par OMEGA pour proposer une histoire minéralogique de l'hydrosphère martienne. Trois ères correspondant à la formation de trois groupes principaux de minéraux : phyllosilicates, sulfates et oxydes de fer sont distinguées. Ces ères minéralogiques correspondent approximativement aux ères géologiques classiquement définies : Noachien, Hespérien et Amazonien (voir section 1.1.3). La figure 1.2 résume les correspondances entre histoire géologique « classique » et histoire minéralogique vue par OMEGA.

La présence d'eau liquide stable en surface ou à proximité de la surface n'est nécessaire qu'au « Phyllosien » (Noachien) pour altérer la croûte basaltique et former des phyllosilicates. Les modélisations thermodynamiques précisent les conditions nécessaires à la formation des smectites observées par OMEGA (Chevrier *et al.*, 2007). L'ère suivante, le « Theiikien » (Hespérien) correspond à la période de formation des sulfates. La transition entre « Phyllosien » et « Theiikien » est interprétée par un changement majeur et global de l'environnement martien. Une forte activité volcanique serait responsable de l'émission de grandes quantités de gaz soufrés dans une atmosphère rendue acide. Des liens de cause à effet entre le changement climatique global, la surrection de Tharsis, l'ouverture de Valles Marineris et la disparition du champ

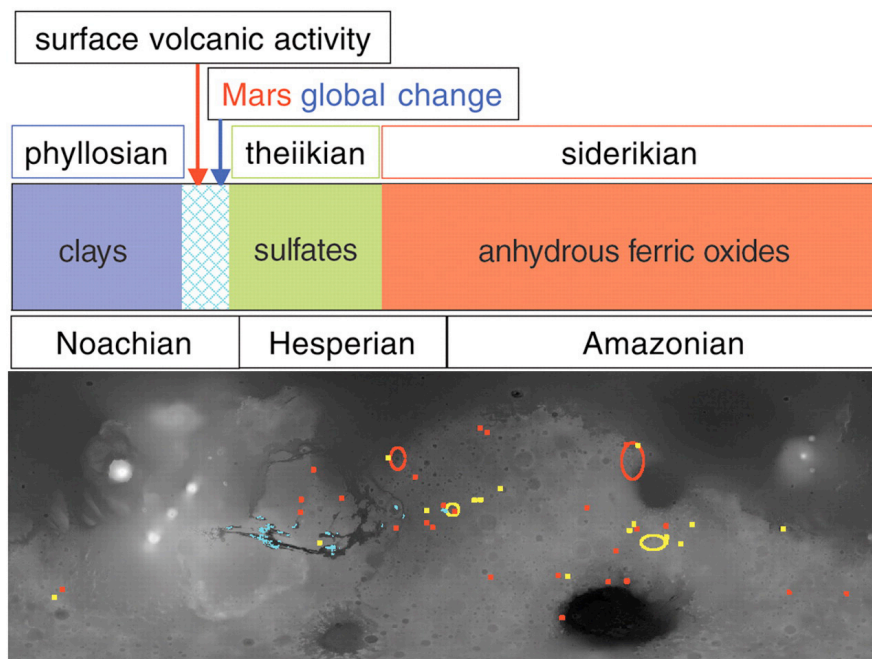


FIG. 1.2: L'histoire minéralogique de Mars vue par l'instrument OMEGA et la cartographie globale des minéraux hydratés obtenue par ce même instrument. Extraits de Bibring *et al.* (2006).

magnétique actif sont sans doute à envisager mais la succession des événements est encore loin d'être formellement établie. Enfin, le « Sidérilien » (Amazonien) est caractérisé par l'absence de formation de minéraux hydratés. Seuls des oxydes de fer anhydres sont continuellement produits par une altération non aqueuse des matériaux de surface.

1.3 Relations entre eau et minéraux dans le cadre du climat martien actuel.

Actuellement, le dioxyde de carbone (CO_2) donne lieu aux cycles saisonniers les plus visibles sur Mars. Un tiers du réservoir de CO_2 gazeux atmosphérique est en effet impliqué chaque année dans les cycles de condensation - sublimation dans les zones polaires et jusqu'aux latitudes moyennes au cœur de l'hiver (James *et al.*, 1992). Même si la vapeur d'eau est présente en quantités beaucoup plus faibles dans l'atmosphère, cette molécule est également au cœur d'un cycle saisonnier complexe organisé autour de nombreux réservoirs. Commençons par détailler ces réservoirs d'eau actuels en présentant leur mise en évidence et en précisant leurs variabilités spatiale et temporelle. Les échanges entre ces réservoirs seront alors détaillés en termes de processus physiques et les évidences d'échanges d'eau impliquant les minéraux seront présentées.

1.3.1 Le cycle de l'eau actuel : réservoirs.

Vapeur d'eau atmosphérique. La quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère martienne est très faible et extrêmement variable. Le spectromètre infrarouge TES/MGS a permis de réaliser un suivi précis de la teneur atmosphérique en vapeur d'eau pendant deux années martiennes. La figure 1.3 (graphique du bas) présente le résultat de ces mesures (Smith, 2004). Sur cette figure, les principales structures spatio-temporelles sont essentiellement le résultat de l'équilibre entre calottes, dépôts saisonniers et atmosphère. La sublimation de la glace au sol autour du solstice d'été injecte de grandes quantités de vapeur d'eau dans l'atmosphère.

Glace d'eau atmosphérique. De la même façon que la vapeur d'eau, la quantité de glace dans l'atmosphère est extrêmement variable en fonction de la latitude et du temps. Par contre, les positions en latitude et en temps des maxima sont décalées par rapport à la vapeur d'eau (figure 1.3, graphique du haut). Ces maxima correspondent principalement aux ceintures de nuages circumpolaires et aux nuages tropicaux associés aux grands édifices volcaniques.

Dépôts saisonniers de glace. Au cours de l'automne puis de l'hiver, de grandes quantités d'eau condensent dans les régions polaires et jusqu'aux latitudes moyennes. De nombreux instruments ont été capables d'étudier l'évolution de la couverture spatiale et des propriétés physiques de ces dépôts au cours de l'année martienne. Les instruments TES, THEMIS, OMEGA et CRISM sont de surcroît capables d'opérer une distinction entre glaces d'eau et de dioxyde de carbone. Dans l'hémisphère nord, une véritable couronne de glace d'eau est mise en évidence autour des dépôts de dioxyde de carbone (Schmitt *et al.*, 2006; Wagstaff *et al.*, 2008). Au cours du printemps, la récession des dépôts saisonniers libère dans l'atmosphère une quantité considérable de vapeur d'eau (Schmitt *et al.*, 2006). La cartographie des

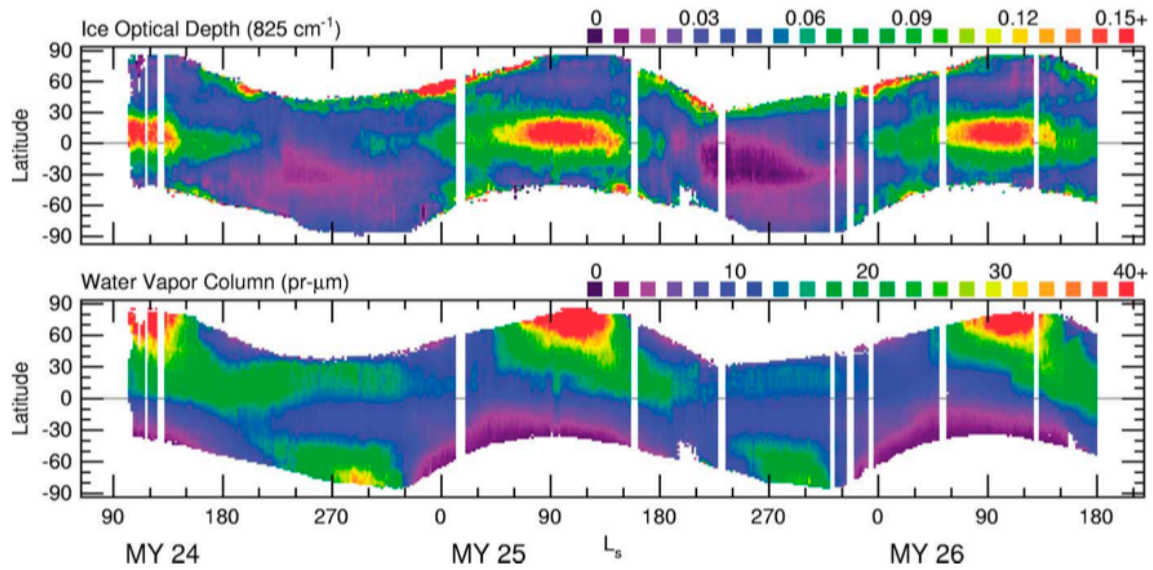


FIG. 1.3: Quantités de glace d'eau (en haut) et de vapeur d'eau (en bas) dans l'atmosphère martienne en fonction de la latitude et du temps. Pour obtenir ces figures, une moyenne selon toutes les longitudes a été réalisée. Extrait de Smith (2004).

dépôts saisonniers de composés volatils (H_2O et CO_2) au printemps de l'hémisphère nord par l'instrument OMEGA est présentée pour deux gammes de L_s sur la figure 1.4.

Calottes polaires. Les deux pôles de Mars sont couverts d'imposantes calottes de glace d'eau en partie masquées par de la poussière et de la glace de CO_2 . En mesurant la profondeur du substratum rocheux sous la glace, le radar sondeur MARSIS / Mars Express a permis la détermination précise du volume de glace d'eau de la calotte polaire sud : 1,6 millions de km^3 (Plaut *et al.*, 2007). Un volume d'eau à peu près similaire est estimé au pôle nord. Les dépôts polaires sont stratifiés à différentes échelles indiquant des variations temporelles du taux de contamination par la poussière ou d'autres propriétés physiques de la glace. Les variations de ces propriétés sont elles-même liées aux variations climatiques engendrées par les oscillations des paramètres orbitaux de Mars (Laskar *et al.*, 2004).

Pergélisol. De nombreuses observations attestent de la présence de glace à différentes profondeurs sous la surface martienne. Citons notamment la forme particulière des éjectas de certains cratères dits « cratère lobés », la présence de sols polygonaux, l'altération des reliefs due à la présence de glace à faible profondeur ou la présence de « manteaux » de dépôts stratifiés (Squyres et Carr, 1986; Milliken *et al.*, 2003; Head *et al.*, 2003). Les observations géomorphologiques comme les modèles hydrologiques (Clifford, 1993) montrent un fort gradient latitudinal de la profondeur de la couche riche en glace en dessous du régolithe sec. Plus récemment, les spectromètres gamma et neutron de la sonde Mars Odyssey ont permis l'observation de cette glace d'eau dans le premier mètre sous la surface au dessus de 60° de

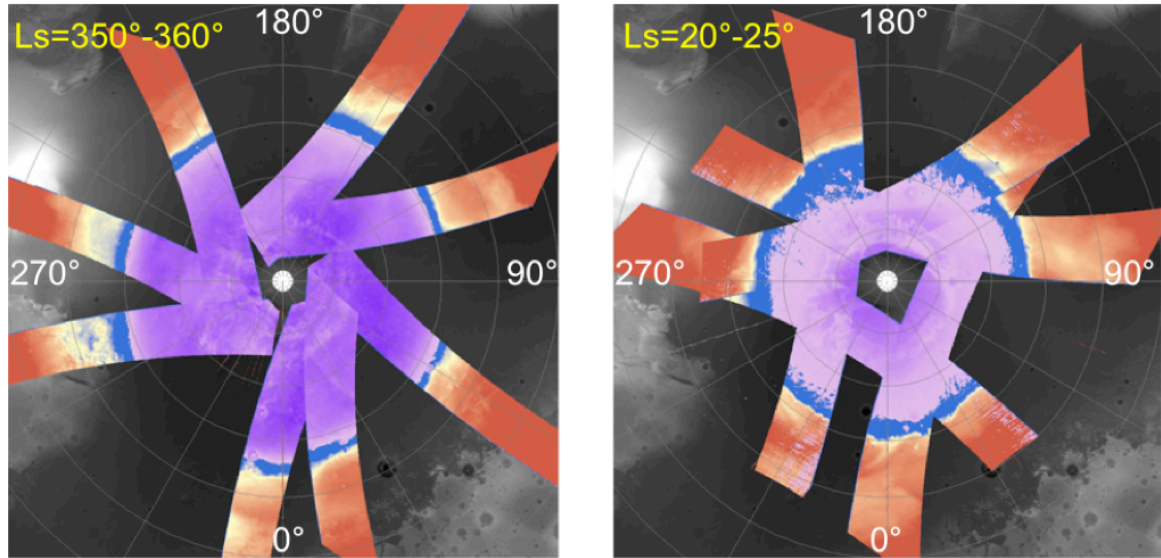


FIG. 1.4: Cartographie des dépôts saisonniers de composés volatils au cours du printemps dans l'hémisphère Nord pour deux gammes de longitude solaire. La glace de CO_2 apparaît en violet, la glace d'eau « optiquement épaisse » en bleu et la glace d'eau « optiquement fine » et / ou les nuages de glace en jaune. Les surfaces rouges sont libres de toute substance volatile mais sont assez fortement hydratées. Extrait de Appéré *et al.* (2008).

latitude dans les deux hémisphères (Boynton *et al.*, 2002; Feldman *et al.*, 2002; Mitrofanov *et al.*, 2002), voir figure 1.5. Cette présence de glace est confirmée par les valeurs d'inertie thermique mesurées par les instruments TES et THEMIS (Bandfield et Feldman, 2008). Enfin, cette glace a récemment été observée in-situ à quelques centimètres de profondeur sous la couche de poussière superficielle par l'atterrisseur Phoenix.

Régolithe hydraté. Même en l'absence de glace d'eau, le régolithe martien reste un réservoir potentiellement important d'eau en raison de la présence de minéraux hydratés. Cette hydratation est soit structurelle comme dans les sulfates soit le résultat d'un équilibre adsorption / désorption en surface des minéraux ou dans des sites particuliers. Une partie de l'eau d'hydratation du régolithe est donc échangeable avec l'atmosphère. L'instrument OMEGA a notamment mis en évidence une hydratation des premières couches de grains du régolithe à l'échelle globale (Jouglet *et al.*, 2007; Milliken *et al.*, 2007). La figure 1.6 montre une cartographie partielle de la teneur en eau du régolithe obtenue grâce aux données OMEGA. Un fort gradient latitudinal orienté vers le pôle est visible dans l'hémisphère Nord, la teneur en eau variant approximativement entre 3 et 8 %. On peut notamment remarquer que l'augmentation de la teneur en eau est surtout visible à partir de 50°N, en bon accord avec les données neutrons.

Accumulations locales en sous-sol. En plus de la présence avérée d'un pergélisol à faible profondeur aux latitudes élevées, de considérables accumulations locales de glace à plus grande

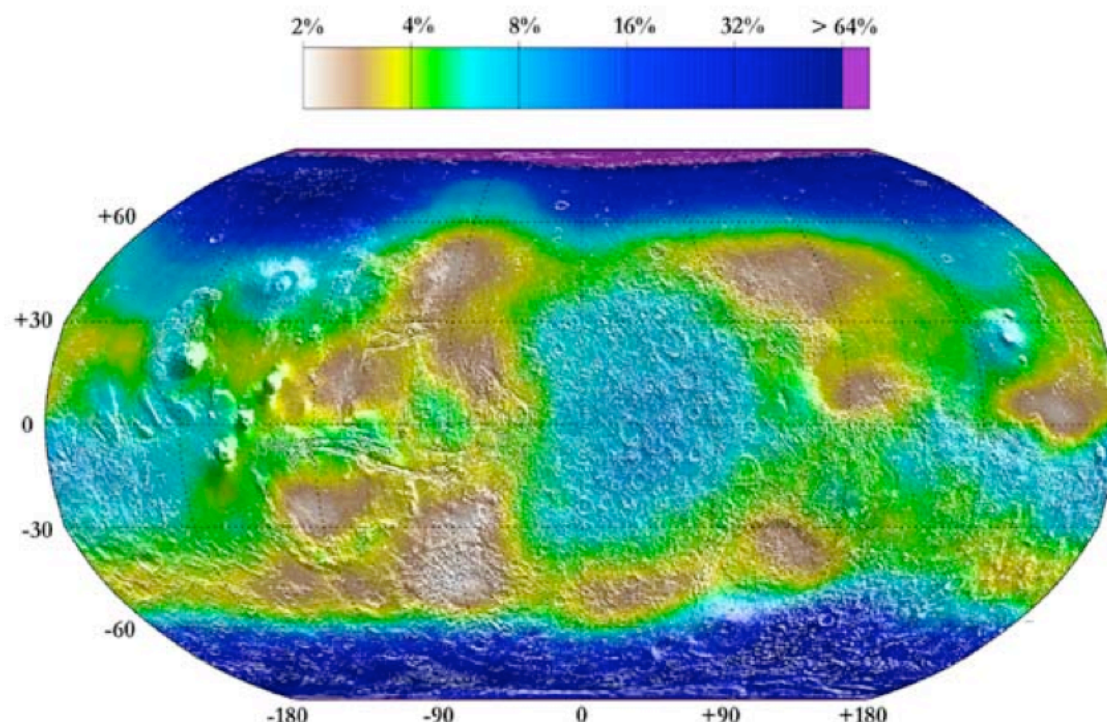


FIG. 1.5: Carte de la teneur en eau dans le premier mètre sous la surface martienne. Ces valeurs sont dérivées du contenu en hydrogène des matériaux obtenu par spectroscopie des neutrons (GRS / Mars Odyssey). Extrait de Feldman *et al.* (2004)

profondeur sont suggérées dans des zones équatoriales et tropicales. Le radar sondeur SHARAD / MRO a récemment permis de confirmer la forte teneur en glace d'eau de structures géologiques particulières, les « langues de débris lobées »³, aux latitudes moyennes dans l'hémisphère nord comme dans l'hémisphère sud (Holt *et al.*, 2008; Plaut *et al.*, 2008). L'énigmatique formation équatoriale de Medusae Fossae pourrait également contenir de grandes quantités de glace d'eau comme le révèlent les sondages réalisés par le radar MARSIS / Mars Express (Watters *et al.*, 2007).

1.3.2 Le cycle de l'eau actuel : modélisation physique des échanges entre réservoirs.

Le cycle de l'eau saisonnier est largement dominé par l'équilibre condensation / sublimation entre l'atmosphère martienne et la vaste étendue affleurante de glace d'eau que constitue la calotte polaire Nord. Ces échanges saisonniers affectent considérablement la teneur en eau de l'atmosphère qui varie entre moins de 5 et plus de 60 μm précipitables⁴ entre été et hiver

³Traduction peu usitée du terme anglais "lobate debris aprons"

⁴On exprime ainsi le contenu total en vapeur d'eau d'une colonne atmosphérique (du sol à l'exosphère) en désignant l'épaisseur que l'on obtiendrait dans l'hypothèse d'une condensation complète sous forme liquide de toute la vapeur d'eau.

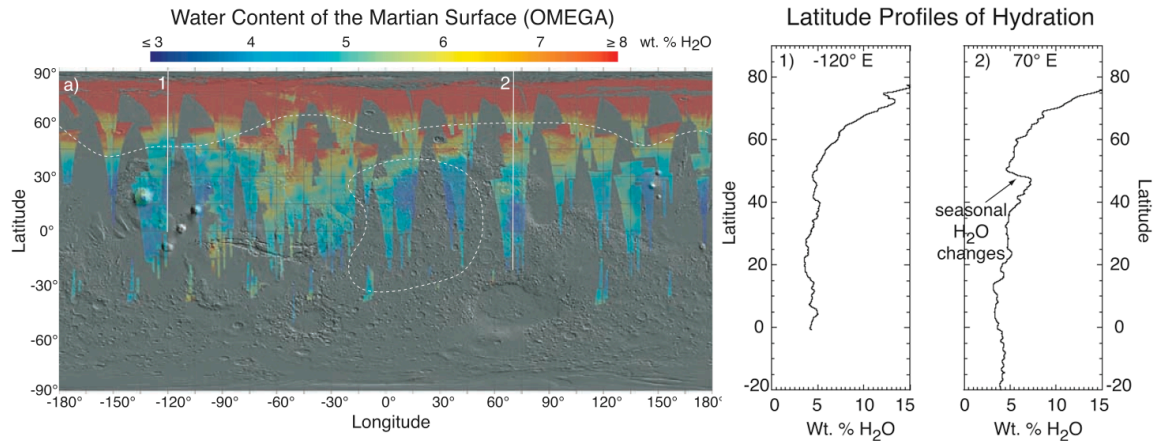


FIG. 1.6: Carte de la teneur en eau de la surface martienne, à l'échelle des premiers grains, obtenue par l'instrument OMEGA / Mars Express. Sont également présentés les profils latitudinaux de teneur en eau pour deux longitudes différentes. Figures extraites de Milliken *et al.* (2007).

(voir figure 1.3). Comme on le voit également sur la figure 1.3, un déséquilibre manifeste existe actuellement entre les deux hémisphères martiens. Au sud, si l'évolution relative de la concentration atmosphérique en vapeur d'eau montre le même comportement global, les valeurs absolues de concentration sont toujours beaucoup plus faibles. Les sources principales de vapeur d'eau constituées par les surfaces exposées de glace d'eau de la calotte sont en effet très réduites au pôle Sud par rapport au pôle Nord (Bibring *et al.*, 2004a).

L'équilibre condensation / sublimation entre glace au sol et vapeur atmosphérique constitue le cœur des modèles du cycle de l'eau martien. Cet équilibre est introduit, entre autres phénomènes physiques, dans des modèles de type GCM (Global Circulation Model) dérivés des modèles météorologiques terrestres et capables de calculer précisément les bilans énergétiques d'une part et les transports atmosphériques d'énergie et de matière d'autre part (Haberle *et al.*, 1997; Forget *et al.*, 1999; Richardson et Wilson, 2002). La comparaison des résultats de simulations avec les différents jeux d'observations disponibles montre la difficulté de simuler efficacement le cycle de l'eau. Celui-ci est en effet soumis à l'influence de nombreux processus qui s'ajoutent à l'équilibre entre vapeur atmosphérique et glace polaire. Citons notamment l'effet de la poussière (Böttger *et al.*, 2004), des nuages de glace d'eau (Montmessin *et al.*, 2004) ou des propriétés d'adsorption du régolithe (voir section 1.3.3). Chacun de ces processus est simulé grâce à l'utilisation de relations empiriques pouvant être ajustées afin d'obtenir des résultats en accord avec les observations. Il est donc relativement difficile de bien cerner les importances respectives des différents échanges. De plus, certaines observations restent difficiles à modéliser. Citons notamment la forte variabilité journalière de la colonne de vapeur d'eau atmosphérique mise en évidence depuis l'orbite par les instruments Thermoscan / Phobos 2 (Titov *et al.*, 1997), IRIS / Mariner 9 (Formisano *et al.*, 2001) et depuis la surface martienne par l'atterrisseur Mars Pathfinder (Titov *et al.*, 1999).

1.3.3 Echanges d'eau impliquant les minéraux : observations et modèles.

Les échanges d'eau impliquant les minéraux ne sont mis en évidence que grâce à un nombre relativement limité de jeux de données. Il est de plus évident que des observations ne sont possibles que pour les échelles de temps les plus courtes. Par contre, un important travail expérimental et de modélisation a été conduit depuis plusieurs décennies afin de mieux cerner le rôle du régolithe dans le cycle de l'eau.

La synthèse bibliographique que je propose dans ce paragraphe est entièrement liée à l'étude de la surface et de l'atmosphère de Mars. La lecture ultérieure de la section 1.2 du chapitre 2 constitue un complément utile car les échanges entre minéraux et atmosphère y sont abordés d'un point de vue différent, privilégiant l'explication des processus physiques par rapport au contexte martien.

Modèles d'interaction

Le rôle prépondérant des échanges d'eau faisant intervenir le régolithe est envisagé depuis plusieurs décennies. Smoluchowski (1968) discute de la capacité du régolithe à préserver la glace en sous-sol alors qu'elle serait instable en surface en réduisant le taux de diffusion de l'eau vers l'atmosphère. Fanale et Cannon (1971) détaillent les possibilités d'échange d'eau entre le régolithe et l'atmosphère liés à l'équilibre adsorption / désorption à l'échelle des cycles diurnes et saisonniers.

La présence d'eau adsorbée sur les grains du régolithe martien est suggérée par Anderson *et al.* (1967) sur la base des températures et des teneurs en vapeur d'eau mesurées dans l'atmosphère martienne et de la caractérisation expérimentale des propriétés d'adsorption de minéraux silicatés. Par la suite, de nombreuses études expérimentales seront menées à bien afin de déterminer précisément les isothermes d'adsorption de l'eau sur des analogues de sol martien dans les conditions les plus proches possibles de celles qui règnent sur Mars. Les procédures et les résultats de ces mesures sont exposés plus en détail au chapitre 2, section 1.

Fanale et Cannon (1974) mesurent les propriétés d'adsorption d'une fine poudre de basalte et démontrent ainsi qu'aux basses températures martiennes, de grandes quantités d'eau se trouvent à l'état adsorbé dans le régolithe. La forme de l'isotherme d'adsorption, les cinétiques d'échange rapides et les variations de température sur Mars conduisent les auteurs à conclure que d'une part le régolithe fait partie des grands réservoirs d'eau sur Mars et qu'il est d'autre part un acteur de premier ordre du cycle de l'eau aux échelles diurne et saisonnière ainsi qu'à l'échelle des variations d'obliquité (10^5 ans). Jakosky (1983a,b) tente pour la première fois de coupler des modèles d'échange incluant le régolithe, les calottes polaires et le transport atmosphérique. L'auteur note l'impossibilité de faire parfaitement correspondre les résultats des modèles physiques simplifiés employés aux données observées. Néanmoins, il met en évidence la nécessité d'introduire un échange d'eau conséquent entre atmosphère et

régolithe afin d'expliquer nombre d'observations. Malgré l'importance des effets du régolithe, ce sont néanmoins les calottes polaires et l'équilibre condensation / sublimation qui jouent le rôle moteur dans le cycle de l'eau. La désorption d'eau depuis le régolithe amplifierait ainsi l'apport de vapeur d'eau dans l'atmosphère martienne engendré par la sublimation de la calotte polaire nord en été (Haberle et Jakosky, 1990). Zent *et al.* (1993) précisent l'influence d'un grand nombre de paramètres (albédo, inertie thermique, texture du régolithe...) sur le transport de l'eau entre atmosphère et sous-sol.

Savijaervi (1995) puis Jakosky *et al.* (1997) se penchent sur la variabilité diurne de la teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère martienne observée par les atterrisseurs et sondes en orbite Viking 1 et 2 (Ryan *et al.*, 1982) et démontrent qu'il est possible d'expliquer les amplitudes des variations observées (facteur 2 à 3 entre jour et nuit) par un échange avec le régolithe.

Houben *et al.* (1997) incluent pour la première fois un modèle d'interaction faisant intervenir le régolithe dans un modèle climatique GCM tridimensionnel (Haberle *et al.*, 1997). A nouveau, l'adsorption de vapeur d'eau par le régolithe apparaît comme un phénomène majeur dans le cycle de l'eau, seul à même d'expliquer un certain nombre d'observations quant à l'évolution saisonnière de la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère. Plus récemment, le rôle du régolithe a à nouveau fait l'objet d'études poussées au moyen de modèles GCM par Richardson et Wilson (2002), Montmessin *et al.* (2004) et Böttger *et al.* (2005). Les résultats de ces études, largement contradictoires, montrent à quel point le rôle du régolithe est encore loin d'être établi. Ainsi, Richardson et Wilson (2002) comme Montmessin *et al.* (2004) concluent que le rôle du régolithe reste très modéré dans le cycle de l'eau global. Au contraire, Böttger *et al.* (2005) affirment qu'un régolithe actif est nécessaire, en particulier pour reproduire la variabilité de la pression partielle en eau à l'échelle des cycles diurnes. Le trop grand nombre d'inconnues dans les processus d'échanges simulés ainsi que la forte paramétrisation des modèles rendent les résultats très dépendants des hypothèses réalisées. Cependant, l'inaptitude actuelle des modèles GCM à isoler le rôle du régolithe ne signifie en aucun cas que ce dernier est négligeable.

Les propriétés de transport d'eau du régolithe interviennent également dans les modalités du transport d'eau entre sous-sol et surface et par conséquent sur les mécanismes de préservation de la glace dans le sous-sol martien (Smoluchowski, 1968). Clifford et Hillel (1983) puis Fanale *et al.* (1986) calculent la profondeur à laquelle la glace est stable dans le sous-sol ainsi que les cinétiques de sublimation et discutent l'influence de plusieurs paramètres sur ces calculs. Mellon et Jakosky (1993) complètent ces études en précisant notamment l'influence de l'albédo et de l'inertie thermique de la surface qui jouent un rôle comparable à celui de la latitude. Les auteurs étudient également le cas d'une obliquité élevée et concluent que la glace serait dans ce cas stable à la surface à toutes les latitudes. Un autre modèle d'échange de vapeur d'eau entre atmosphère et régolithe sera développée par Schorghofer et Aharonson (2005). Les résultats de ce modèle sont comparés aux données de la spectroscopie des neutrons (section précédente) permettant, moyennant certaines hypothèses sur le cycle passé de l'obliquité, de calculer une limite inférieure au flux de diffusion de la vapeur d'eau au travers du régolithe.

Une démarche inverse a également été entreprise pour estimer en laboratoire la diffusivité d'analogues terrestres du régolithe martien à la vapeur d'eau (Chevrier *et al.*, 2007; Hudson *et al.*, 2007; Chevrier *et al.*, 2008; Bryson *et al.*, 2008). Les valeurs de diffusivité obtenues en laboratoire sont en général beaucoup plus élevées que les valeurs attendues sur Mars pour expliquer la persistance de glace dans le sous-sol. Des mécanismes capables de diminuer la diffusivité des matériaux d'au moins un ordre de grandeur sont donc à envisager. Récemment, Hudson et Aharonson (JGR, sous presse) ont testé l'effet de plusieurs paramètres (cimentation du sol par des sels, taille des particules, compaction...). Il semble que les valeurs envisagées de ces paramètres à la surface de Mars ne puissent pas permettre de diminuer la diffusivité du régolithe dans les proportions attendues. Il subsiste donc à l'heure actuelle une incompréhension majeure sur ce point pourtant crucial pour la compréhension du cycle de l'eau actuel.

Observations

Le spectromètre infrarouge TES / MGS a pu mesurer pendant trois années martiennes successives l'intensité du pic d'émission de l'eau d'hydratation à $6,1 \mu m$. Kuzmin *et al.* (2006) présentent des cartes globales du pic d'émission de l'eau à différentes saisons. Pour chaque saison, de forts gradients latitudinaux d'hydratation sont observés, positifs en direction des zones polaires. La position en latitude du maximum d'hydratation évolue également avec la saison. Une dissymétrie très forte est mise en évidence entre les deux hémisphères, le régolithe dans l'hémisphère nord étant toujours beaucoup plus hydraté que dans l'hémisphère sud à saison identique. La figure 1.7, extraite de Kuzmin *et al.* (2007) montre l'évolution de l'« index spectral de l'eau chimiquement liée »⁵ en fonction de la latitude sur l'axe vertical et de la saison sur l'axe horizontal. Kuzmin *et al.* (2007) démontrent également avec les données HEND l'assymétrie manifeste entre les deux hémisphères déjà mise en évidence avec le jeu de données TES.

Le spectromètre imageur OMEGA permet de réaliser des études similaires en utilisant cette fois-ci les bandes d'absorption de l'eau d'hydratation à $1,9$ et $3 \mu m$ sur les spectres proche-infrarouge en réflectance. Jouglet *et al.* (2007) présentent des observations OMEGA d'une zone de la surface martienne située entre 30 et 50° Nord et observée successivement au printemps puis en été. La surface du régolithe apparaît nettement plus hydratée au printemps. Jouglet *et al.* (2008) présentent des mosaïques de données OMEGA dans l'hémisphère sud et notamment autour du pôle. Ils mettent en évidence la forte variabilité latitudinale des bandes d'hydratation et une certaine variabilité temporelle des profondeurs de bandes. Les auteurs insistent néanmoins sur la difficulté d'interpréter ces variations temporelles en raison des multiples effets susceptibles d'influer sur les critères spectraux, en particulier la présence d'aérosols dans l'atmosphère.

⁵Un critère spectral particulier utilisé pour estimer l'intensité de l'émission de H_2O à $6.1 \mu m$

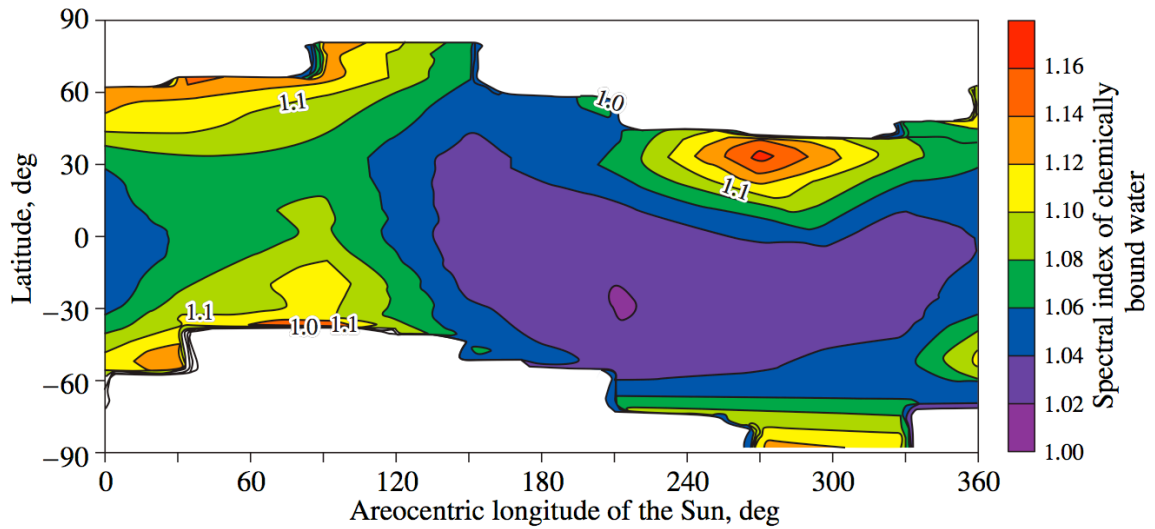


FIG. 1.7: Evolution de l' « index de l'eau chimiquement liée » en fonction de la latitude et de la saison. Extrait de Kuzmin *et al.* (2007).

La spectroscopie des neutrons apporte également des informations précieuses sur les variations temporelles de la teneur en eau du régolithe. Kuzmin *et al.* (2007) mettent en évidence des variations saisonnières du flux de neutrons qu'il attribuent à l'adsorption / désorption de vapeur d'eau sur les grains des minéraux du régolithe, au changement d'état d'hydratation de sulfates et au dépôt de givre sur la surface. Les mêmes auteurs estiment également les variations de teneur en eau de la surface du régolithe entre le jour et la nuit à une valeur comprise entre 0,5 et 1,5 %. Les mêmes hypothèses sont avancées pour expliquer cette variabilité. Notons cependant que sur la base des propriétés d'adsorption du régolithe proposées par Zent et Quinn (1997); Zent *et al.* (2001), Kuzmin *et al.* (2008) considèrent que l'adsorption et la désorption de vapeur d'eau sur les grains sont largement insuffisants pour expliquer les variations de teneur en eau observées. Il sera à nouveau question de ces mesures de propriétés d'adsorption du régolithe aux chapitres 2 et 6.

Interactions eau - minéraux :
aspects thermodynamiques et
spectroscopiques

2.1 Hydratation minérale : définition des termes et des processus.

2.1.1 Diversité des formes d'association entre eau et minéraux

Dans la littérature, le terme « minéral hydraté » est souvent employé de façon relativement vague pour décrire une forme d'association entre un minéral et des molécules d'eau. Cependant, les propriétés chimiques singulières de la molécule d'eau autorisent une large variété de processus d'interaction avec les minéraux, couvrant une gamme étendue d'énergies de liaison. Il est donc nécessaire dans un premier temps de discriminer et détailler les différents processus en jeu et les structures associées.

La première distinction majeure à opérer est celle qui sépare l'eau structurale, partie intégrante de la formule d'un minéral, et l'eau échangeable dont la quantité est susceptible de varier sans influencer sur les propriétés fondamentales du minéral. On distinguera à nouveau différentes catégories d'eau échangeable selon les processus d'échange impliqués : « physisorption » ou « chimisorption ». Abordons successivement ces différents types d'associations en procédant par énergie d'interaction croissante.

Adsorption sur les surfaces externes des grains.

La forme d'interaction la moins énergétique entre une molécule d'eau et un minéral est l'adsorption de l'eau sur la surface externe des grains du minéral, processus également appelé « physisorption ». Seules des interactions électriques de faible intensité, les forces de Van der Waals, sont impliquées. L'adsorption de surface est susceptible d'affecter n'importe quel type de minéral et plus généralement tout type de solide. La quantité d'eau adsorbée dépend essentiellement de la surface spécifique d'adsorption du minéral, elle-même dépendante au premier ordre de la taille des grains, ainsi que de l'humidité relative et dans une bien moindre mesure de la température. On appelle isotherme d'adsorption ou de désorption la relation établie entre la quantité d'eau adsorbée ou désorbée et la pression partielle en eau à une température donnée. Les relations entre ces paramètres sont détaillées au paragraphe 2.1.2. Certaines familles de minéraux possèdent des surfaces spécifiques d'adsorption très grandes. C'est notamment le cas des oxydes de métaux dont certains représentants présentent des tailles de particules très réduites (nanophases).

Adsorption dans les pores.

En plus de la surface externe des grains, l'adsorption des molécules d'eau peut se produire dans des sites spécifiques dans lesquels l'eau est plus fortement liée qu'en surface des grains. Il s'agit en premier lieu des pores. La nomenclature de l'IUPAC¹ distingue « micropores »

¹International Union of Pure and Applied Chemistry

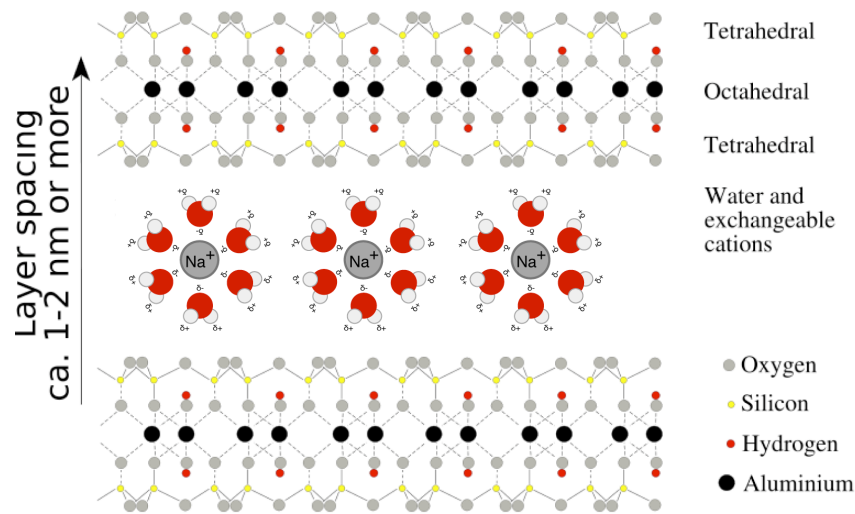


FIG. 2.1: Représentation schématique d'une smectite de type Montmorillonite avec des ions sodium : Na^+ comme cation interfoliaire. Schéma réalisé en combinant deux schémas provenant de Wikipedia. Les échelles relatives des rayons atomiques ne sont pas respectées.

(diamètre : $d < 2\text{ nm}$), « mésopores » ($2\text{ nm} < d < 50\text{ nm}$) et « macropores » ($d > 50\text{ nm}$). La présence de l'une ou de plusieurs de ces porosités dans les matériaux tend à augmenter la surface spécifique d'adsorption et influence de façon considérable les formes des isothermes d'adsorption et de désorption. Ces effets sont détaillés en section 2.1.2.

Adsorption dans des sites cristallographiques particuliers : exemple des smectites

D'autre part, certains minéraux possèdent dans leur structure cristallographique des sites particuliers dans lesquels les molécules d'eau peuvent pénétrer. Citons en particulier certains phyllosilicates comme les smectites qui sont d'un intérêt particulier dans le cas de Mars (Chapitre 1, section 2). La figure 2.1 présente la structure cristallographique d'une smectite de type Montmorillonite : $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

On visualise facilement la structure en feuillets caractéristique des phyllosilicates. Ici, chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique (O) entourée de deux couches tétraédriques (T) ainsi nommées d'après l'environnement du cation central, respectivement aluminium et silicium dans ce cas. Le site d'intérêt en terme d'hydratation est l'« espace interfoliaire » qui accueille différents cations qui équilibrent la charge électrique globale négative des feuillets. On les appelle cations interfoliaires ou « compensateurs ». De nombreuses molécules d'eau sont susceptibles de se lier chimiquement au cation par établissement de liaisons ioniques. On parle dans ce cas de « solvation » du cation interfoliaire par des molécules d'eau. Cette solvation du cation entraîne un élargissement de l'espace interfoliaire. Dans le cas de smectites calciques, cet écartement se limite à l'épaisseur de 4 molécules d'eau soit environ 2 nm. Par contre, si le cation compensateur est Na^+ , la distance interfoliaire peut s'étendre jusqu'à 15 nm permettant l'incorporation d'une quantité d'eau considérable.

Une autre structure cristallographique particulièrement favorable à l'adsorption d'eau est celle du groupe des zéolites (tectosilicates), évoqué à propos de la surface de Mars (Bish *et al.*, 2003). Cette structure comporte des « cages » de taille moléculaire constituant des « micropores ». D'importantes quantités d'eau peuvent y être incorporées et ce même à de faibles valeurs d'humidité relative.

Eau structurale : exemple des sulfates

Dans tous les exemples cités pour le moment, la quantité d'eau liée au minéral était susceptible de varier de manière continue en fonction de certaines propriétés telles que la surface spécifique ou l'humidité relative. Abordons maintenant le cas des minéraux contenant de l'eau structurale. Les molécules d'eau, intégrées au réseau cristallin, apparaissent désormais dans la formule chimique qui définit le minéral considéré. La quantité d'eau d'hydratation contenue dans une phase minérale particulière est donc parfaitement déterminée par les coefficients stoechiométriques de sa formule chimique. On parle parfois d'« eau stoechiométrique ». Par opposition, l'eau adsorbée décrite dans les paragraphes précédents est alors qualifiée de « non stoechiométrique ». Toute variation de la quantité d'eau lors d'une hydratation ou d'une déshydratation conduit à un changement de phase, parfois irréversible.

Dans le cas de la surface martienne, l'exemple le plus répandu de ce type d'hydratation est le groupe des sulfates (Chapitre 1, section 2). Les sulfates sont formés à partir de l'ion sulfate : SO_4^{2-} , de cations et d'un nombre variable de molécules d'eau. Les propriétés de la série des sulfates magnésiens : $MgSO_4, nH_2O$ ont été particulièrement étudiées en laboratoire, notamment en réponse aux problématiques martiennes (Vaniman *et al.*, 2004; Chou et Seal, 2007). Trois phases sont couramment observées sur Terre. Il s'agit de l'heptahydrate : $MgSO_4, 7H_2O$ (Epsomite), de l'hexahydrate : $MgSO_4, 6H_2O$ (Hexahydrite) et du monohydrate : $MgSO_4, H_2O$ (Kiesérite). On rencontre également, plus rarement, les phases métastables contenant 2 (Sanderite), 4 (Starkeyite) ou 5 (Pentahydrite) molécules d'eau par anion sulfate. Sur Mars, des phases beaucoup plus hydratées telles que $MgSO_4, 11H_2O$ (pas de nom de minéral associé) sont envisagées. Les transitions de phase entre ces différents états d'hydratation impliquent un grand nombre de molécules d'eau pour chaque molécule de sulfates impliquée. Leur effet sur les échanges d'eau entre atmosphère et surface pourrait donc être notable à l'échelle des cycles diurnes et saisonniers. Néanmoins les cinétiques de ces transitions restent encore discutées. A titre d'exemple, la figure 2.2 représente côte à côte les structures atomiques calculées par Wang *et al.* (2006a) des phases Epsomite (a), Starkeyite (b) et Kieserite (c).

D'autres types de sulfates sont envisagés sur Mars, en particulier les sulfates de calcium, identifiés en plusieurs endroits (chapitre 1). Les sulfates de calcium sont moins hydratés que les sulfates de Magnésium. Ils présentent trois phases stables : le gypse, dihydraté ($CaSO_4, 2H_2O$), l'hémihydrate ($CaSO_4, \frac{1}{2}H_2O$) et l'anhydrite ($CaSO_4$). On distingue souvent deux formes d'anhydrite (γ et β) formées par déshydratation à des températures différentes. Alors qu'en

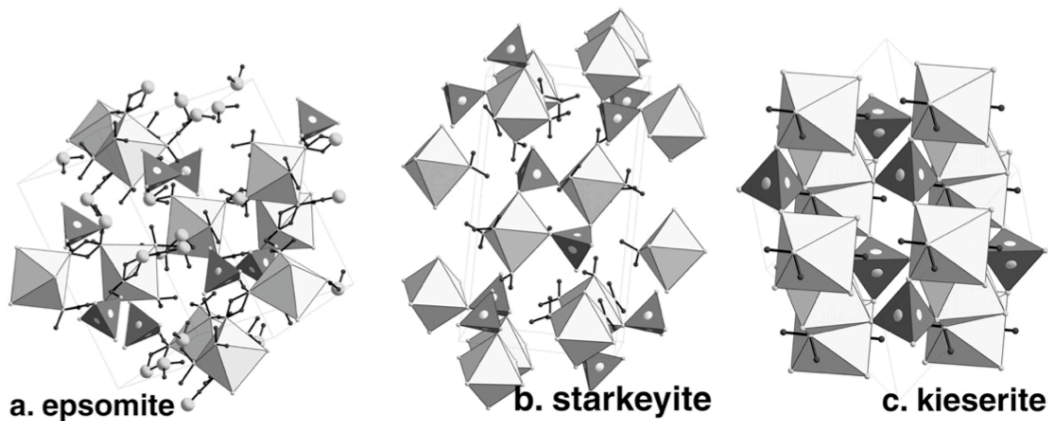


FIG. 2.2: Structures atomiques des phases Espomite (a), Starkeyite (b) et Kieserite (c). Extrait de Wang *et al.* (2006a).

présence d'humidité la phase γ s'hydrate lentement pour former du gypse, la phase β est stable à l'état anhydre.

La Jarosite, sulfate de potassium et de fer a été observée in-situ dans Meridiani Planum par le rover MER-B Opportunity (Chapitre 1). Cependant ce sulfate est différent des séries d'hydrates de sulfate de magnésium et calcium précédemment évoquées. En effet, sa formule structurale s'écrit : $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ ce qui ne fait pas directement apparaître la molécule d'eau. Ce minéral rentre donc plutôt dans la famille des minéraux hydroxylés présentée ultérieurement.

Le cas particulier de la ferrihydrite

Un autre groupe de minéraux particulièrement intéressant dans le cas de Mars est celui des oxydes et hydroxydes de fer. Ce groupe comprend des minéraux structuralement anhydres, Wustite (FeO), Hématite (Fe_2O_3) mais susceptibles d'adsorber des quantités d'eau considérables en raison de leur taille de grain très fine et de leur microporosité ainsi que des minéraux contenant de l'eau structurale comme la Ferrihydrite. Cette dernière phase a été évoquée dans le cas de Mars (Bishop *et al.*, 1993; Treiman *et al.*, 1993). Néanmoins la formule chimique et la structure cristallographique de la ferrihydrite restent encore relativement discutées à l'heure actuelle (Manceau et Gates, 1997; Michel *et al.*, 2007a,b). La ferrihydrite, qu'elle soit naturelle ou synthétique, est en effet nanocristalline (cristaux < 20 nm) voire partiellement amorphe. Pour cette raison, les méthodes de caractérisation usuelles sont difficiles à employer. De plus, il existe une diversité manifeste au sein des échantillons de ferrihydrite naturels ou synthétisés. De fortes incertitudes persistent notamment sur la nature et la quantité de l'eau d'hydratation. Il est ainsi très difficile de déterminer le rapport entre les quantités d'eau adsorbée et d'eau liée. Néanmoins, Michel *et al.* (2007a) ont récemment proposé un nouveau modèle de ferrihydrite correspondant à la formule chimique : $Fe_{10}O_{14}(OH)_2$ donc sans eau de structure

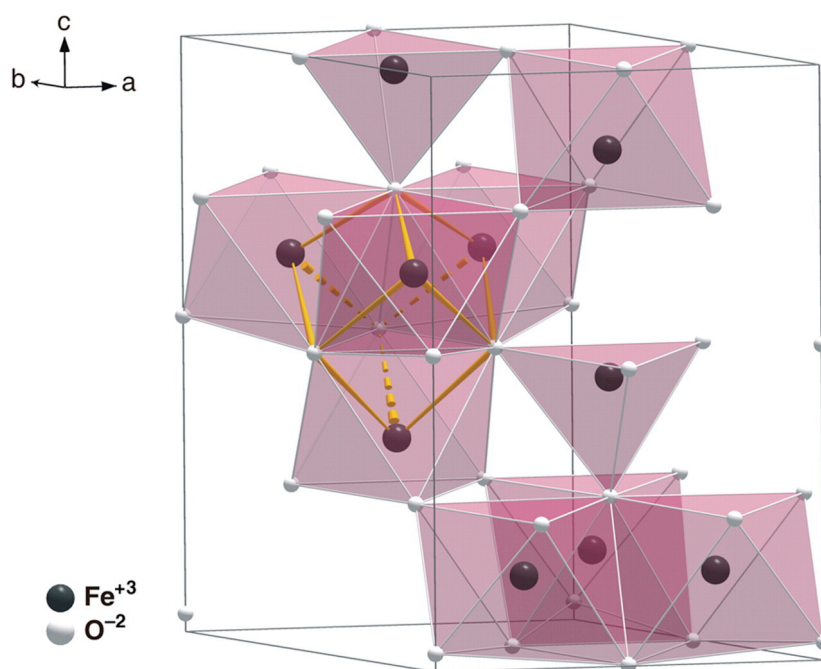


FIG. 2.3: Représentation polyédrique de la structure d'une maille élémentaire de ferrihydrite. Reproduit d'après Michel *et al.* (2007a). L'eau n'apparaît pas dans cette structure bien qu'une certaine quantité d'eau « liée » soit mise en évidence par des analyses thermiques (Michel *et al.*, 2007b). La position et la nature exacte de cette eau restent encore relativement mystérieuses.

à proprement parler. Ce modèle de structure est reproduit en figure 2.3. Cependant Michel *et al.* (2007b) mettent également en évidence par des analyses thermiques la présence d'eau « liée chimiquement » présente sur les surfaces externes du minéral. De plus, ce modèle a depuis sa publication fait l'objet de plusieurs critiques (par exemple : Rancourt et Meunier, 2008). On voit donc que malgré ces avancées récentes, la nature et la répartition de l'eau dans ce minéral restent encore très mystérieuses.

Minéraux hydroxylés.

Toutes les formes d'« hydratation » décrites jusqu'à présent impliquent de l'eau moléculaire : H_2O . Il convient d'aborder également le cas des minéraux « hydroxylés », contenant l'anion hydroxyle : OH^- . En effet, les liens entre minéraux hydratés et hydroxylés sont nombreux, à tel point que la distinction entre eau moléculaire et ion hydroxyle est souvent omise dans la littérature. On peut envisager l'hydroxylation comme la forme la plus énergétique d'association entre minéral et eau puisqu'une liaison covalente est établie entre l'atome d'oxygène et un atome du minéral. Elle s'observe au sein de nombreux groupes de minéraux, en particulier les phyllosilicates (Montmorillonite, figure 2.1), les sulfates (Jarosite) et les hydroxydes de fer (par exemple, la Goethite : $FeO(OH)$) dont la description a déjà été abordée dans les paragraphes précédents.

Détermination du type d'hydratation par thermogravimétrie

Les différentes formes d'interaction entre eau et minéraux détaillées jusqu'à présent font intervenir une large gamme d'énergies de liaison, depuis les forces de Van der Waals qui prévalent dans le cas de l'adsorption sur les surfaces jusqu'aux liaisons covalentes. Cette forte variabilité des énergies de liaison permet de caractériser simplement et efficacement le ou les types d'hydratation d'un minéral en étudiant sa perte de masse en réponse à un chauffage graduel. Cette méthode est appelée « thermogravimétrie ». On distingue ainsi les pertes de masse dues à la désorption de l'eau adsorbée en surface, à l'eau liée, aux ions hydroxyle... qui ont toutes lieu pour des gammes de température différentes.

2.1.2 Echanges d'eau entre minéraux et atmosphère

Une des problématiques principales des recherches sur les minéraux hydratés est l'étude de la capacité de ces matériaux à échanger de l'eau avec leur environnement. Comme ce travail se rapporte principalement au cas de la surface de Mars, nous ne discuterons pas des relations entre minéraux et eau liquide mais nous nous bornerons à décrire les relations et interactions entre eau d'hydratation et vapeur d'eau atmosphérique. Dans le cas de l'eau structurale, tout échange d'eau avec l'atmosphère est associé à une transition entre différentes phases caractérisées par des quantités d'eau parfaitement définies. Au contraire, si on fait référence à de l'eau adsorbée, on peut envisager une continuité de l'état d'hydratation du minéral en fonction du contenu en vapeur d'eau de l'atmosphère. On caractérise la relation entre teneur en eau adsorbée d'un minéral et quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère par une « isotherme d'adsorption » ou « isotherme de désorption » selon qu'elle est mesurée lors de l'ajout ou du retrait de l'eau.

Isothermes d'adsorption et de désorption des minéraux

Le terme « adsorption » a été introduit à la fin du *XIX^{ème}* siècle pour désigner la fixation de gaz sur les surfaces de solides par établissement de liaisons faibles. Ce terme s'oppose ainsi à l'« absorption » qui implique une pénétration du gaz à l'intérieur du volume du solide. Le terme « sorption » correspond à l'ensemble des deux phénomènes : adsorption + absorption. On emploie parfois également les expressions physisorption et chimisorption pour désigner respectivement l'adsorption et l'absorption. Enfin, le terme « désorption » désigne le phénomène opposé à la sorption c'est à dire le retrait de gaz depuis la surface ou le volume d'un solide.

Les propriétés d'adsorption de nombreux matériaux sont couramment mesurées en laboratoire depuis plus d'un siècle et sous diverses conditions. Les processus d'adsorption des gaz par les solides ont en effet de nombreuses applications industrielles. D'autre part, les méthodes basées sur l'adsorption de gaz sont particulièrement efficaces pour étudier les propriétés physiques

des solides telles que la surface spécifique ou la porosité. L'une des mesures les plus courantes dans ce domaine est celle des isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau. Elle consiste en un suivi de la teneur en eau d'un matériau en fonction de la pression relative² en eau à une température fixée. La détermination de la teneur en eau du solide comme de la pression relative en vapeur d'eau de la chambre peuvent faire appel à plusieurs méthodes : suivi de la masse du solide, volumétrie, spectroscopies...

Le premier modèle physique de l'adsorption est un modèle cinétique proposé par Langmuir (1916). La surface du solide est vue comme un réseau de sites d'adsorption de même énergie. Un équilibre dynamique entre molécules en phase gazeuse et molécules adsorbées est obtenu en équilibrant un flux de molécules venant s'adsorber sur la surface et un flux de molécules s'évaporant de la surface. L'évaporation des molécules est un processus contrôlé cinétiquement, dépendant d'une énergie d'activation ou chaleur latente d'adsorption. On obtient de cette manière l'équation de Langmuir :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{B \cdot p}{1 + B \cdot p} \quad (2.1)$$

où n est le nombre de moles adsorbées, n_m le nombre de moles adsorbées lorsqu'une monocouche de molécules recouvre la totalité de la surface du solide et B une fonction empirique de la température. La théorie de Langmuir ne permet donc pas de prendre en compte l'adsorption de plusieurs couches de molécules sur les surfaces. Afin de surmonter cette limitation, Brunauer *et al.* (1938) simplifient certaines hypothèses du modèle de Langmuir permettant d'obtenir une expression simple s'appliquant aux couches moléculaires multiples. Ce modèle a connu et connaît toujours un large succès sous l'acronyme BET formé à partir des initiales des noms des trois auteurs. Il est notamment utilisé pour la mesure des surfaces spécifiques d'adsorption. Sa forme la plus utile est celle exposée dans l'équation :

$$\frac{p/p_s}{n(1 - p/p_s)} = \frac{1}{n_m c} + \left(\frac{c - 1}{n_m c} \right) \left(\frac{p}{p_s} \right) \quad (2.2)$$

Où p_s est la pression de saturation et C la « constante d'adsorption » souvent appelée : « constante BET ». Cette dernière dépend de la température, T , et de la chaleur latente nette d'adsorption, $q_1 - q_L$:

$$c = e^{\frac{q_1 - q_L}{RT}} \quad (2.3)$$

A partir d'un graphique réalisé selon les termes de l'équation 2.2, il sera simple d'obtenir n_m et c par un simple ajustement linéaire des données expérimentales. En utilisant les valeurs

²La pression relative d'un gaz à une température T : $P_r(T) = \frac{P}{P_s(T)}$ où P est la pression partielle du gaz considéré et $P_s(T)$ est la pression de saturation, aussi appelée "pression de vapeur saturante" du même gaz à la température T . Dans le cas de la vapeur d'eau, on appelle souvent la pression relative : "humidité relative". Cette dernière est régulièrement exprimée en %.

standard des dimensions de la molécule d'eau, on convertira aisément le nombre de moles n_m en un volume de la monocouche, v_m ou en une surface spécifique d'adsorption, SSA.

Cependant, pour la plupart des matériaux, la méthode BET ne semble applicable que pour le domaine de pression relative : $0.05 < \frac{p}{p_s} < 0.35$. Pour certains matériaux, l'isotherme d'adsorption des gaz et notamment de l'eau ne peut absolument pas être décrite par le modèle BET, quel que soit le domaine de pression relative. En effet, un autre paramètre physique du solide négligé dans le cadre de la théorie BET joue un rôle fondamental dans les processus d'adsorption : la porosité.

L'expression de la porosité d'un solide répond à des normes précises. Selon l'IUPAC³, on doit appeler « micropore » un pore dont le diamètre d est inférieur à 2 nm, « mésopore » un pore dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm et « macropore » un pore dont le diamètre est supérieur à cette dernière valeur. Chacun de ces types de porosité génère une forme d'isotherme caractéristique, différente de celle obtenue avec un solide non poreux dans le cadre du modèle BET. La classification dite BDDT (Brunauer *et al.*, 1940) distingue cinq grands types d'isothermes rendant compte de la très grande majorité des milliers d'isothermes d'adsorption mesurés sur des matériaux divers. La figure 2.4 présente ces cinq types d'isothermes ainsi que l'isotherme VI, dit en « marches d'escaliers ».

L'interprétation des formes de ces isothermes telle qu'exposée par Gregg et Sing (1982) peut être résumée ainsi :

Type I. Solide microporeux. L'isotherme se caractérise par une forte augmentation de la teneur en eau à très basse pression relative puis par un plateau correspondant à l'achèvement d'une seule couche de molécules. Les pores sont en effet de diamètre tellement faible qu'il est impossible de faire entrer plus d'une couche. Les hysteresis entre branche en adsorption et branche en désorption ne sont pas systématiques. Notons tout de même la possibilité d'hysteresis à très basse pression correspondant aux molécules d'eau restées « bloquées » dans les micropores. De nombreux oxydes métalliques sont microporeux.

Type II. Solide non poreux. Cadre de la théorie BET précédemment décrite.

Type III. Solide non poreux ou macroporeux. Forme spécifique à l'eau avec une convexité de l'isotherme orientée vers l'axe des pressions dès l'origine. Comportement attribué à un effet coopératif où l'adsorption d'une molécule d'eau facilite l'adsorption de la suivante.

Type IV. Solide mésoporeux. Présence d'hysteresis uniquement à haute pression relative attribué à la condensation capillaire dans les mésopores.

³International Union of Pure and Applied Chemistry

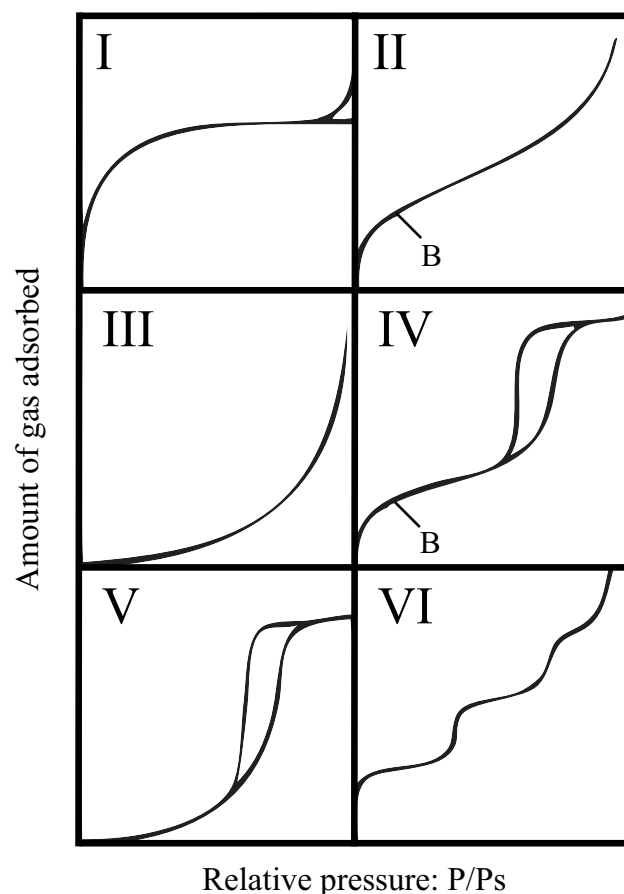


FIG. 2.4: Les cinq types d'isotherme de la classification BDDT (de I à V) et l'isotherme en marches d'escalier (figure VI). Figure réalisée sur le modèle de la figure 1.1 de Gregg et Sing (1982)

Type V. Solide micro- ou mésoporeux. Par ailleurs semblable au type III mais avec un plateau à haute pression relative.

Type VI. Des « marches » apparaissent dans les isothermes de solides non poreux dans le cas d'une très forte homogénéité des surfaces. Ces marches sont attribuées à des effets coopératifs permettant de compléter chaque couche de molécules.

Des mesures d'isothermes d'adsorption et de désorption ont été réalisées sous des conditions représentatives de la surface martienne pour quelques analogues terrestres de matériaux martiens. Les propriétés d'adsorption de smectites ont été étudiées par Zent et Quinn (1997); Zent *et al.* (2001); Bish *et al.* (2003); Frinak *et al.* (2005); Jänchen *et al.* (2006); Chevrier *et al.* (2008). Les mêmes études ont été réalisées sur des poudres de basalte par Fanale et Cannon (1971, 1974); Zent et Quinn (1997); Bryson *et al.* (2008) et sur des zéolites par Bish *et al.* (2003); Jänchen *et al.* (2006). Les conditions de pression, de température et d'humidité relative ainsi que la nature et la texture des échantillons sont souvent assez différentes selon

les études, rendant les comparaisons délicates. Cependant, même en tenant compte de ces différences, les résultats sont souvent en large désaccord. Pour les mêmes conditions de mesure, il n'est pas rare de constater des variations de la teneur en eau d'un ordre de grandeur entre les résultats obtenus par différents expérimentateurs (voir les discussions par Bryson *et al.* (2008) pour le basalte et Frinak *et al.* (2005) pour les smectites sodiques). Les désaccords entre les différentes études peuvent être dues aux différences dans le protocole de préparation des échantillons (Frinak *et al.*, 2005), à des différences de texture (distribution de taille des grains, densité...) ou même à des biais liés aux protocoles et méthodes de mesure. Chevrier *et al.* (2008) et Bryson *et al.* (2008) mesurent notamment les isothermes d'adsorption d'eau sous atmosphère de CO_2 alors qu'elles sont souvent mesurées sous atmosphère de vapeur d'eau pure dans les autres études.

Une multitude de mesures portant sur un très grand nombre de matériaux est disponible dans la littérature concernant des problématiques terrestres. Ces mesures sont donc généralement réalisées à des températures plus élevées que celles qui règnent à la surface de Mars. L'effet de la température est extrêmement important pour le calcul de la pression de saturation de l'eau (Wagner et Pruss, 2002). La température a également d'autres effets mais d'ordre moins important. Frinak *et al.* (2005) démontrent que l'effet des variations de température est négligeable devant l'effet des variations d'humidité relative en comparant des isothermes d'adsorption mesurées par différents expérimentateurs sur la gamme de température : 222-298 K. Par conséquent, certains comportements de l'adsorption caractérisés aux températures terrestres peuvent être extrapolés aux conditions martiennes. Cela reste cependant à prouver pour d'autres propriétés comme les cinétiques d'adsorption, de désorption ou de diffusion. Un travail très important a été réalisé sur les smectites (Hensen *et al.*, 2001; Likos et Lu, 2001; Dontsova *et al.*, 2004; Bish *et al.*, 2003; Rinnert, 2004; Salles, 2006). Les isothermes d'adsorption et de désorption sont étudiées en fonction de plusieurs paramètres (nature des cations interfoliaires, distribution de taille des pores) et des processus d'hydratation très précis sont décrits. Delmelle *et al.* (2005) ont mesuré les propriétés d'adsorption de l'eau ainsi que les paramètres de la porosité (surface spécifique, distribution de taille des pores) de six échantillons de poussières volcaniques. Les résultats de ces travaux sont plus longuement discutés au chapitre 6.

Notons pour conclure cette partie que le modèle BET, déjà ancien, est loin de représenter la panacée sur le plan théorique. Il a en effet été maintes fois démontré que la fixation des molécules d'eau à la surface d'un grain de minéral obéissait à des modalités bien plus complexes qu'un simple empilement de couches moléculaires régulières (voir par exemple la discussion à ce sujet par Rinnert, 2004, chapitre 2). Des modèles d'hydratation plus élaborés et employant des techniques diverses ont été plus récemment élaborés pour mieux représenter les processus physiques à l'oeuvre. Néanmoins, en raison de sa simplicité d'utilisation et de son emploi fréquent, y compris au sein de la communauté planétologique, le modèle BET reste extrêmement utile pour extraire des grandeurs quantitatives à partir des isothermes mesurés

et permet avant tout une comparaison aisée avec les données publiées dans la littérature. Pour cette raison, nous nous limiterons dans ce travail à l'utilisation de ce modèle.

Transport de l'eau dans les matériaux poreux

La question des cinétiques d'adsorption est intimement liée aux processus de transport de l'eau dans les matériaux. En effet, si l'on peut définir une cinétique d'adsorption « intrinsèque », les cinétiques mesurées en laboratoire lors de l'établissement des isothermes d'adsorption et de désorption sont en réalité des cinétiques composites, résultats de différents processus d'interaction entre les molécules d'eau et les grains du matériau. Toute mesure de cinétique d'échange réalisée sur un échantillon macroscopique doit donc être interprétée en terme de transport de l'eau au sein du matériau considéré. Les surfaces granulaires telles que le régolithe martien peuvent être considérées comme des adsorbants hétérogènes. On désigne sous ce terme des solides possédant au moins deux porosités de tailles différentes. Dans le cas d'une surface granulaire, l'une des porosités est issue de l'agglomération des particules et constitue donc généralement une macroporosité (sauf dans le cas des nanophases, par exemple d'oxydes ferriques), l'autre porosité étant intrinsèque aux grains du matériau. Lorsque l'on considère la diffusion (ou transport) d'une molécule au travers de tels matériaux, on définit généralement quatre processus :

Transfert de masse externe. Parcours de la molécule pour arriver jusqu'à la surface d'un grain. Le transport des molécules est régi par les conditions dynamiques de l'écoulement du gaz autour et au sein de l'adsorbant.

Transfert de masse interne dans les macropores. Il s'agit de la propagation des molécules d'eau de la surface vers l'intérieur d'un échantillon formé de petites particules donnant lieu à une porosité macroscopique ouverte. Le transport des molécules est généralement caractérisé par un coefficient de diffusion « effectif » qui prend en compte la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen. Un facteur de « tortuosité », déterminé empiriquement, est de plus utilisé pour tenir compte des orientations aléatoires des macropores. La relation entre les trois diffusivités et le coefficient de tortuosité est donnée par l'équation :

$$D = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \right) \quad (2.4)$$

Où D est la diffusivité effective, D_m la diffusivité moléculaire, D_k la diffusivité de Knudsen et τ le facteur de tortuosité.

La prédominance de l'un ou l'autre de ces modes de diffusion est fonction du rapport entre libre parcours moyen des molécules et rayon des pores. La diffusion moléculaire domine lorsque $r/\lambda > 10$, où r est le rayon des pores et λ le libre parcours moyen de la molécule d'eau. Ce

sont les processus de collision entre molécules d'eau qui contrôlent le transport. Dans le cas contraire, lorsque les pores sont beaucoup plus petits que les libres parcours moyens des molécules ($r/\lambda < 0,1$), la diffusion de Knudsen domine. Ce sont alors les collisions entre molécules d'eau et parois des pores qui dominent le transport.

Dans le cas de certains adsorbants homogènes, il faut ajouter aux deux diffusions précédemment décrites la contribution d'une « diffusion de surface », correspondant à la diffusion de molécules adsorbées sur la surface des pores à l'échelle du grain macroscopique.

Transfert de masse interne dans les micropores Ce mode de transport est relativement similaire à la diffusion de surface précédemment décrite. Les molécules d'eau diffusent entre les sites d'adsorption le long des parois des micropores. Cette diffusion est un processus activé thermiquement et répond donc à une loi d'Arrhenius qui fait intervenir une « énergie d'activation de la diffusion microporeuse » généralement inférieure à la chaleur latente d'adsorption.

Adsorption avec une cinétique intrinsèque On peut considérer une cinétique intrinsèque à l'adsorption correspondant à une vitesse finie avec laquelle les molécules se fixent sur la surface des grains. Cela est rarement fait dans les modèles de transport usuels qui considèrent généralement ce phénomène comme instantané.

Les importances relatives des différents modes de transport sont généralement établies grâce à la définition de « temps caractéristiques » correspondant aux temps de résidence des molécules d'eau dans les différents sites (surfaces, parois des pores...).

Etudes expérimentales Dans le cas du régolithe martien, les différentes diffusivités précédemment décrites ont longtemps été estimées par le calcul à partir de modèles physiques du régolithe (Smoluchowski, 1968; Clifford et Hillel, 1983). Très récemment, des taux de diffusion de la vapeur d'eau au travers d'analogues de régolithe ont été mesurés en laboratoire dans des conditions approchant celles de la surface martienne (Chevrier *et al.*, 2007; Hudson *et al.*, 2007; Chevrier *et al.*, 2008; Bryson *et al.*, 2008). Ces mesures font déjà l'objet d'une discussion au chapitre 1, section 3.

Cas de l'eau structurale : diagramme de stabilité et transitions de phases

Par nature très différente de l'eau adsorbée, l'eau de structure peut également faire l'objet d'échanges importants entre minéraux et atmosphère. Dans le cas de Mars, les études se sont concentrées sur les sulfates qui se sont révélés être très abondants et largement disséminés dans les sols (chapitre 1, section 2.2). Comme de nombreux sulfates présentent différentes phases avec des taux d'hydratation variables, il convient de déterminer leurs diagrammes de phase d'une part et leurs cinétiques de changement de phase d'autre part pour mieux cerner leur rôle

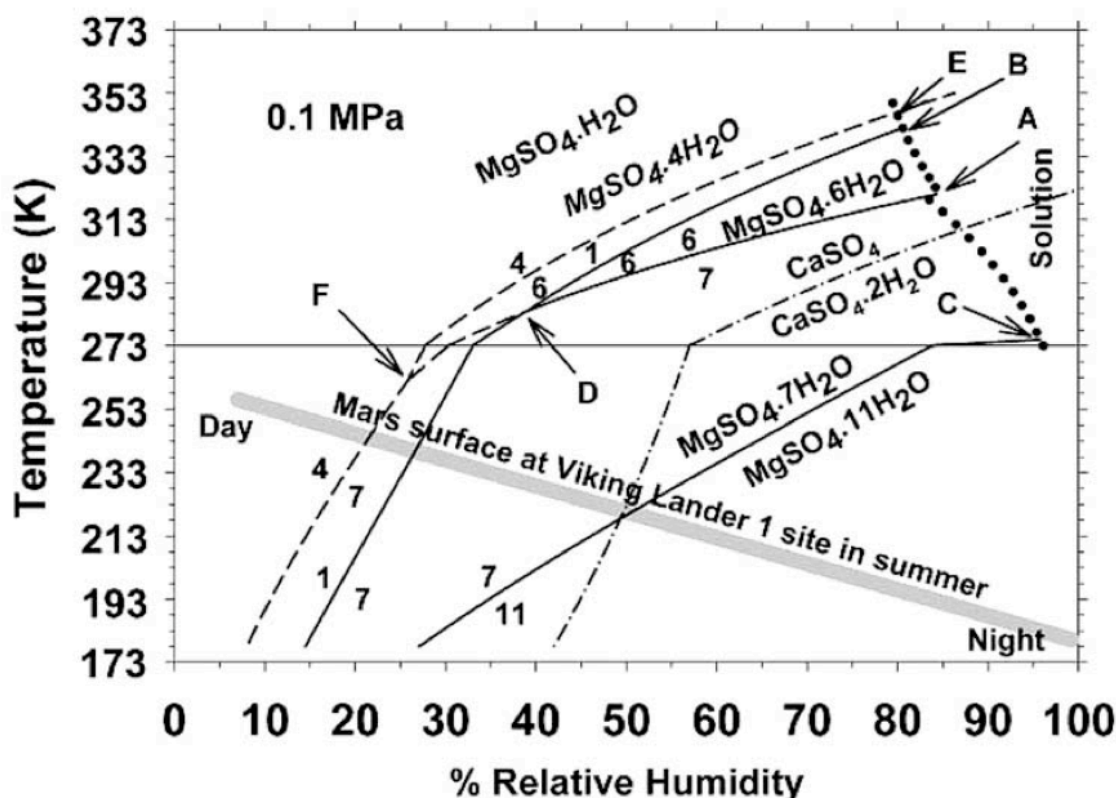


FIG. 2.5: Diagramme de stabilité des différents hydrates du sulfate de magnésium. Figure extraite de Chou et Seal (2007), réalisée grâce à la compilation de données expérimentales provenant de différentes études.

sur le cycle de l'eau sur différentes échelles de temps. De nombreux travaux expérimentaux se sont récemment concentrés sur le cas des sulfates de magnésium et de calcium (Vaniman *et al.*, 2004; Peterson et Wang, 2006; Wang *et al.*, 2006a; Prieto-Ballesteros *et al.*, 2007; Chou et Seal, 2007; Chipera et Vaniman, 2007). A titre d'exemple, le diagramme de stabilité de ces deux familles de minéraux (voir section 1.1.3 de ce chapitre pour la nomenclature de ces phases) construit par Chou et Seal (2007) à partir de la compilation de différentes données expérimentales est reproduit en figure 2.5.

Les champs de stabilité des différentes phases sont représentés sur le diagramme en fonction de l'humidité relative en abscisse et de la température en ordonnée. La gamme de variabilité de ces deux paramètres sur le site d'atterrissage de la sonde Viking 1 lors de l'été martien est superposée aux limites des champs de stabilité. On remarquera la variabilité extrême de l'humidité relative à l'échelle du cycle diurne. Sous ces conditions, on passe régulièrement du champ de stabilité de la phase la moins hydratée à celui de la phase la plus hydratée, éventuellement via des phases intermédiaires (cas du sulfate de magnésium). Des quantités d'eau conséquentes sont impliquées dans ces échanges, notamment dans le cas du sulfate de magnésium avec 10 molécules d'eau échangées par ion sulfate. Afin de déterminer si ces

changements de phase sont à même de jouer un rôle de premier plan dans le cycle de l'eau, il est néanmoins indispensable de déterminer leurs cinétiques. Chipera et Vaniman (2007) comparent les résultats d'expériences d'hydratation et de déshydratation conduites sur des durées allant de quelques heures à quelques mois. Ces comparaisons indiquent clairement que les temps nécessaires pour atteindre certains équilibres se comptent en mois alors que d'autres changements de phase se produisent au contraire à l'échelle de quelques heures. Les cinétiques sont bien évidemment très dépendantes de la température ainsi que de l'humidité relative. Wang *et al.* (2006a) rapportent également quelques valeurs de cinétiques de changements de phase sous forme de temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Ces temps vont de quelques jours à quelques dizaines de jours.

Les changements de phase entre les différents hydrates du sulfate de magnésium sont donc potentiellement importants pour la compréhension et la modélisation des échanges d'eau entre atmosphère et régolithe. Cependant, la forte diversité observée dans les cinétiques de transition de phase rend encore délicate l'évaluation précise du rôle de ces minéraux au sein des différents cycles météorologiques et climatiques.

2.2 Principe de la spectroscopie infrarouge et application à l'hydratation minérale.

2.2.1 Spectroscopie vibrationnelle dans le proche-infrarouge.

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie dite « vibrationnelle ». Cette méthode met en effet en évidence les interactions entre les ondes électromagnétiques et les vibrations des liaisons interatomiques au sein des molécules. La théorie de l'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules est relativement complexe. Nous nous limiterons ici à une description simple mais suffisante pour comprendre le travail réalisé.

Toute molécule polyatomique possède un nombre défini de fréquences de vibration dépendant du nombre de ses atomes et de son degré de symétrie. Les fréquences de ces vibrations sont du même ordre de grandeur que les fréquences du rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge donnant lieu à une interaction entre vibrations atomiques et ondes électromagnétiques si deux conditions sont respectées. En premier lieu, la vibration interatomique doit faire varier le moment dipolaire de la molécule de manière à rendre possible l'interaction électromagnétique. Les modes de vibration respectant ce critère sont dits « actifs ». En second lieu, il ne peut y avoir absorption ou émission d'énergie qu'entre deux niveaux énergétiques autorisés par la mécanique quantique. Ces transitions entre niveaux énergétiques sont régies par les « règles de sélection ».

Pour illustrer ce principe, plaçons-nous dans le cas simple d'une molécule diatomique vibrant de façon harmonique. L'analogue mécanique de ce système est un ressort reliant deux masses et possédant une fréquence de vibration propre, fonction des deux masses et de la constante de raideur du ressort. Les règles de sélection indiquent dans ce cas que la seule fréquence du rayonnement lumineux absorbée sera la fréquence propre de vibration du système mécanique. Si l'on sort de ce modèle simple en utilisant une expression anharmonique du potentiel énergétique, les règles de sélection autorisent une absorption « fondamentale » à une fréquence légèrement inférieure à la fréquence propre calculée dans le cas du modèle harmonique ainsi que des absorptions dites « harmoniques » à des fréquences légèrement inférieures au double et au triple (...) de la fréquence propre. Dans le cas des molécules possédant plusieurs modes de vibration actifs en infrarouge, sont également prédits et observés des modes de « combinaison » qui correspondent à l'excitation simultanée de plusieurs modes de vibration à des fréquences proches des combinaisons linéaires des fréquences des modes fondamentaux et harmoniques.

2.2.2 Spectres infrarouges de l'eau.

Illustrons les principes exposés dans le paragraphe précédent par l'exemple de la molécule d'eau. Celle-ci possède trois modes de vibrations actifs en infrarouge. La figure 2.6 présente ces modes de vibration ainsi que les nombres d'ondes (en cm^{-1}) des absorptions des modes fondamentaux de la molécule gazeuse.

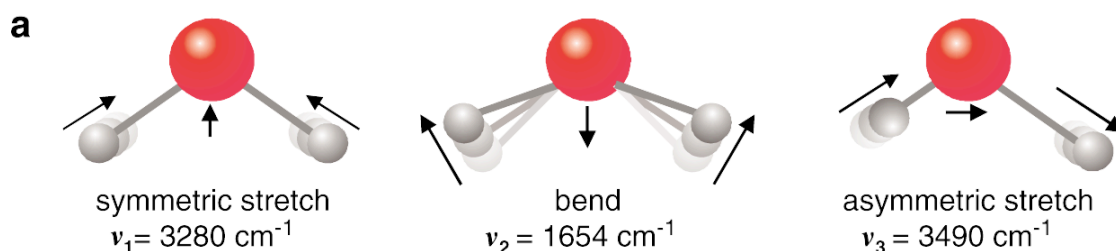


FIG. 2.6: Les trois modes de vibration fondamentaux de la molécule d'eau : H_2O . De gauche à droite : Mode d'étirement symétrique, mode de pliage et mode d'étirement anti-symétrique. Extrait de Stomp *et al.* (2007)

Dans le proche infrarouge, on exprime souvent les positions des bandes d'absorption en longueur d'ondes (en μm) plutôt qu'en nombre d'onde (en cm^{-1}). En convertissant les cm^{-1} en μm , on obtient : $\nu_1 = 3,05 \mu\text{m}$, $\nu_2 = 6,05 \mu\text{m}$ et $\nu_3 = 2,87 \mu\text{m}$. Il convient cependant de rappeler que ce n'est qu'en fréquence que l'on peut calculer les positions des modes harmoniques et de combinaison d'après les positions des modes fondamentaux. Ainsi, on peut estimer par exemple la position approximative du mode de combinaison $\nu_1 + \nu_2 = 3280 + 1654 = 4934 \text{ cm}^{-1}$, ce qui donne par conversion : $10\,000 / 4934 = 2,03 \mu\text{m}$. On peut calculer de même la position du mode $\nu_3 + \nu_2 = 3490 + 1654 = 5144 \text{ cm}^{-1}$ ou $1,94 \mu\text{m}$ ou du mode harmonique $2 \nu_2 = 1654 \times 2 = 3308 \text{ cm}^{-1}$ ou $3,02 \mu\text{m}$. On vient de voir ici les attributions des bandes d'absorption de l'eau les plus intenses dans le proche infrarouge, situées autour de $2 \mu\text{m}$ et de $3 \mu\text{m}$.

Les absorptions de la molécule d'eau sont évidemment dépendantes de l'état physique de la molécule. Ainsi, à l'état gazeux, les molécules ont peu ou pas d'interactions entre elles et on observera des bandes de raies d'absorption très fines approximativement centrées sur les nombres d'onde calculés précédemment⁴. La situation change radicalement lorsque l'on passe aux phases condensées. De nombreuses interactions inter-moléculaires modifient alors les modes de vibration propres des molécules, notamment dans le cas de la molécule d'eau et sa capacité à établir des liaisons hydrogène. L'état cristallin est une situation plus complexe encore car les molécules s'agencent désormais entre elles selon une structure régulière qui influe sur les modes de vibration (couplage avec le réseau) et donc les bandes d'absorption correspondantes.

La figure 2.7 présente une comparaison des indices d'absorption⁵ de la glace cristalline, de l'eau liquide et d'une montmorillonite. Les différences entre l'état cristallin de la glace et l'état amorphe du liquide sont considérables. On observe des décalages des bandes d'absorption et la forme même des bandes change d'un état à l'autre.

⁴Un calcul rigoureux des positions des centres des bandes de raies du gaz doit également faire rentrer en compte un facteur d'anharmonicité des vibrations moléculaires

⁵Indice imaginaire k des constantes optiques, voir chapitre 3, section 2

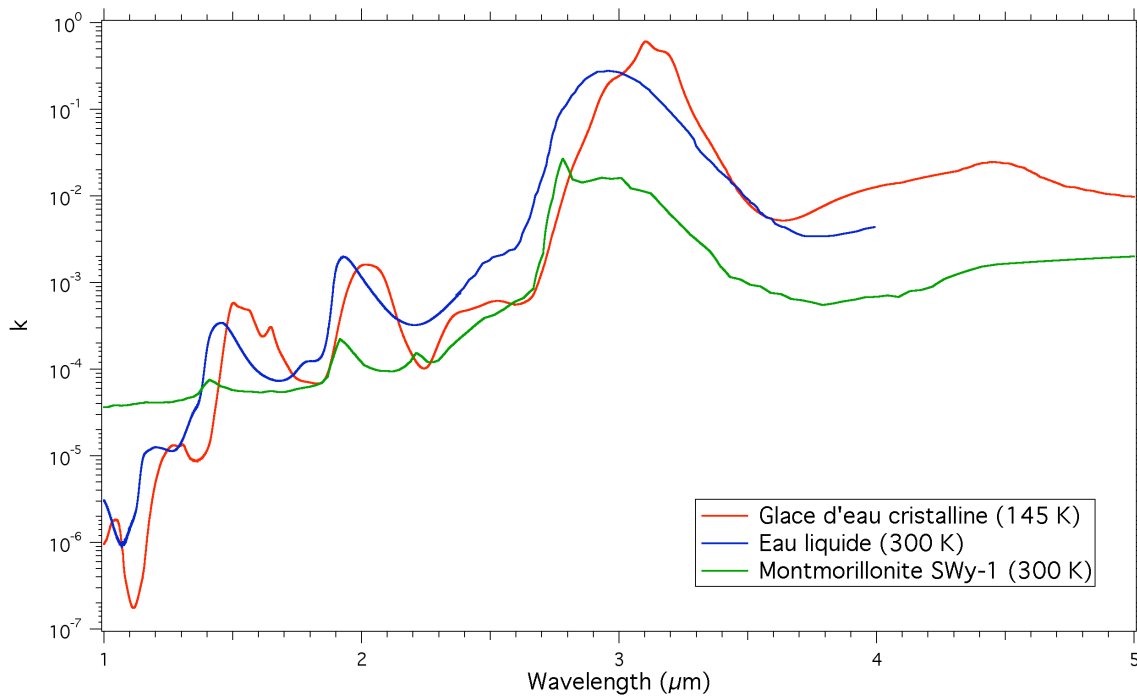


FIG. 2.7: Indices d'absorption $k(\lambda)$ de la glace d'eau cristalline, de l'eau liquide et d'une montmorillonite sur la gamme spectrale : 1 - 5 μm . Les indices de la glace d'eau et de l'eau liquide sur la gamme spectrale : 1 - 2,5 μm sont déterminées à partir de spectres en transmission en cellule épaisse (Grundy et Schmitt, 1998; Schmitt *et al.*, 1998). L'indice d'absorption de l'eau liquide sur la gamme spectrale : 2,5 - 4 μm est obtenu par Segelstein (1981). L'indice d'absorption de la montmorillonite SWy-1 est déterminé par Roush (2005) à partir de spectres en réflectance de ce matériau.

2.2.3 Spectroscopie infrarouge de l'eau d'hydratation.

On retrouve les bandes d'absorption de l'eau dans les spectres infrarouges des minéraux hydratés. Par rapport à la phase pure condensée, l'association avec un minéral modifie les modes de vibration et par conséquent les signatures spectrales associées. Cependant, la comparaison de l'indice d'absorption de l'eau liquide par rapport à celui de la montmorillonite (figure 2.7) montre clairement leurs très fortes similarités. Dans le domaine du proche infrarouge qui nous intéresse particulièrement, de nombreux travaux ont été réalisés sur des phyllosilicates. Bishop *et al.* (1994) proposent un résumé sous forme de tableau des résultats de différentes études quant à la position et à l'attribution des bandes d'absorption de l'eau dans l'infrarouge proche et moyen. Ce tableau est reproduit en figure 2.8.

La mesure des spectres en réflexion dans le proche infrarouge d'analogues du sol martien sous des conditions représentatives de la surface martienne a également fait l'objet de plusieurs études. Bishop *et al.* (1994), Bishop et Pieters (1995), Prieto-Ballesteros *et al.* (2007) et Cloutis *et al.* (2008) ont exposé différents types de matériaux à des conditions de température ou d'humidité relative représentatives de la surface de Mars.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Wavelength (μm)	Vibrations	Source
7090	1.410	H ₂ O stretch X 2	montmorillonite ⁷
7087	1.411	H ₂ O stretch + 2 bend (H-bonded to surface)	hectorite ⁸
6868	1.456	H ₂ O stretch + 2 bend (H-bonded to H ₂ O)	Ca-bentonite ⁸
6872	1.455	H ₂ O stretch + 2 bend (H-bonded to H ₂ O)	hectorite ⁸
6850	1.460	H ₂ O stretch X 2 (sh)	montmorillonite ⁷
5076	1.970	H ₂ O stretch + bend (H-bonded to H ₂ O)	Ca-bentonite ⁸
5236	1.910	H ₂ O stretch + bend (H-bonded to surface)	Ca-bentonite ⁸
5130	1.949	H ₂ O stretch + bend (sh)	montmorillonite ⁷
5250	1.905	H ₂ O stretch + bend	montmorillonite ⁷
4533	2.206	OH stretch + bend	Ca-bentonite ⁸
4535	2.205	OH stretch + bend (Al ₂ -OH)	montmorillonite ⁷
4510	2.217	OH stretch + bend (AlFe-OH)	montmorillonite ⁷
4480	2.232	OH stretch + bend (AlMg-OH)	montmorillonite ⁷
3632	2.75	OH stretch	montmorillonite ⁴
3640	2.75	asymmetric H ₂ O stretch	Li-hectorite ⁹
3580-3610	~2.8	symmetric H ₂ O stretch	Li-hectorite ⁹
3610	2.77	H ₂ O stretch (high-frequency)	montmorillonite ³
3415	2.93	H ₂ O stretch (low-frequency)	montmorillonite ³
~3630	2.75	H ₂ O stretch	hectorite ⁵
~3570	2.81	H ₂ O stretch (0% RH)	hectorite ⁵
3390-3420	~2.9	H ₂ O stretch (0 to 50% RH)	hectorite ⁵
3630	2.75	H ₂ O stretch	montmorillonite (-95°C) ⁶
3545	2.82	H ₂ O stretch	montmorillonite (-95°C) ⁶
3460	2.89	H ₂ O stretch	montmorillonite (-95°C) ⁶
3405	2.94	H ₂ O stretch	montmorillonite (-95°C) ⁶
3439	2.91	ν_1	bulk H ₂ O ¹
3460	2.89	ν_1	alkali-saturated H ₂ O ²
~3600	~2.78	ν_3	bulk H ₂ O ¹
3612	2.77	ν_3	alkali-saturated H ₂ O ²
3290	3.04	2 X bend	montmorillonite (-95°C) ⁶
~3200	~3.1	2 ν_2	bulk H ₂ O ¹
3261	3.07	2 ν_2	alkali-sat. H ₂ O ²
1625-1630	~6.1	H ₂ O bend	hectorite (dehydrated) ⁵
1635	~6.1	H ₂ O bend	hectorite (more water) ⁵
1633-1653	~6.1	ν_2	alkali-saturated H ₂ O ²
915-950	10.5-10.9	OH bend (Al ₂ -OH)	montmorillonite ⁴
918	10.9	OH bend (Al ₂ -OH)	montmorillonite ⁷
~890	11.2	OH bend (AlFe-OH)	montmorillonite ⁴
885	11.3	OH bend (AlFe-OH)	montmorillonite ⁷
~840	11.9	OH bend (AlMg-OH)	montmorillonite ⁴
851	11.75	OH bend (AlMg-OH)	montmorillonite ⁷

Note: band assignments in bold were reported, others were calculated from the reported value.

¹ Eisenberg and Kauzmann (1969), ² Schultz (1957), ³ Russel and Farmer (1964), ⁴ Farmer (1974), ⁵ Prost (1975), ⁶ Prost and Chaussidon (1969), ⁷ Sposito *et al* (1983), ⁸ Cariati *et al* (1981, 1983a, 1983b), ⁹ Poinson *et al* (1978).

FIG. 2.8: Tableau des positions et des attributions des bandes d'absorption de l'eau d'hydratation dans différents types de phyllosilicates. Extrait de Bishop *et al.* (1994).

Bishop et Pieters (1995) comparent ainsi les spectres proche-infrarouge d'analogues martiens sous conditions ambiantes et sous des conditions de basse pression (0,3 mbar d'air, 1 mbar d'air ou 1 mbar de CO₂) et de basse température (-40°C). Les échantillons étudiés sont des montmorillonites enrichies en ferrihydrite et en sulfate de fer ainsi qu'un sol altéré de type « palagonite ». Les auteurs notent la forte sensibilité des bandes d'absorption à 1,9, 2,2, 3 et 6 μm aux conditions de pression et de température. Bishop *et al.* (1994) emploient les mêmes méthodes pour étudier le comportement de différents types de smectites sous des conditions de faible pression atmosphérique. Les résultats sont utilisés pour proposer des attributions spectrales fines aux bandes d'absorption à 1,4, 1,9 et 3 μm (figure 2.8). Les auteurs évoquent également les différences de forme spectrale des bandes d'absorption pour plusieurs types d'eau (eau liée au cation, adsorbée en surface ou dans les espaces interfoliaires).

Prieto-Ballesteros *et al.* (2007) présentent les spectres proche infrarouge mesurés en réflexion de sulfates de magnésium en fonction de la température (140-300 K), de l'humidité relative et de l'irradiation UV. Les spectres publiés couvrent la gamme spectrale : 1-2,5 μm mais le comportement des spectres aux plus grandes longueurs d'onde n'est pas documenté. Les variations des spectres en réflectance permettent de délimiter les champs de stabilité des différents hydrates du sulfate de magnésium. Une étude similaire a été menée à bien par Wang *et al.* (2006a) mais en utilisant la spectroscopie raman en lieu et place de la spectroscopie infrarouge.

Dans un article récent, Cloutis *et al.* (2008) décrivent le comportement des spectres en réflectance (0,4 - 5,2 μm) d'un grand nombre de minéraux lorsque ceux-ci sont placés dans des conditions « martiennes » (température : 20°C, pression : 660 Pa de CO₂, radiations UV). De nombreux minéraux présentent des signes de déshydratation sous ces conditions. Malheureusement, l'humidité relative n'était ni contrôlée ni mesurée lors de ces expériences.

Rinnert (2004) utilise une cellule destinée aux mesures de réflectance diffuse installée sur un spectromètre IR à transformée de Fourier (DRIFTS⁶) pour mesurer simultanément les isothermes d'adsorption et les spectres proche infrarouge en réflexion sur la gamme spectrale : 1,25 - 2,5 μm . Ce dispositif a permis l'étude des processus de l'hydratation d'argiles gonflantes : la thermodynamique permet la détermination de la quantité d'eau adsorbée à une pression relative donnée tandis que la spectroscopie permet de préciser la nature et l'emplacement de l'eau incorporée dans le minéral.

De manière similaire, Richard *et al.* (2006) ont étudié la cinétique de désorption d'eau d'une silice mésoporeuse et d'un oxyde de magnésium par la méthode DRIFTS. Les auteurs observent une évolution des signatures spectrales de l'eau durant la séquence de désorption.

⁶Acronyme anglais de : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, voir chapitre 3, section 3.

Spectroscopie proche infrarouge en réflexion

3.1 Etude des surfaces planétaires par spectroscopie en réflexion.

3.1.1 Présentation générale de la méthode.

La spectroscopie visible ($0,35 - 0,7 \mu\text{m}$) et proche infrarouge ($0,7 - 5 \mu\text{m}$) en réflexion est une méthode de télédétection passive utilisant la lumière solaire comme source. Le rayonnement solaire réfléchi par la surface est recueilli par le capteur, le plus souvent placé sur une sonde en orbite autour du corps étudié. L'interaction entre les photons solaires et la surface planétaire est un processus complexe faisant intervenir différents phénomènes optiques tels que réflexion, diffusion, transmission, absorption. C'est l'absorption du rayonnement à des longueurs d'ondes particulières, processus détaillé au chapitre 2, qui induit la présence de signatures spectrales caractéristiques portées par le rayonnement émergent. Néanmoins, les autres phénomènes optiques évoqués influent également sur la photométrie (rapport entre le nombre de photons incidents et émergents) et la forme des signatures spectrales. Pour ces raisons, un spectre proche infrarouge mesuré en réflexion est généralement plus difficile à interpréter qu'un spectre infrarouge en transmission. En particulier, l'extraction de grandeurs quantitatives d'un spectre en réflexion nécessite l'utilisation de modèles physiques élaborés (voir section 2 de ce chapitre). A cause du grand nombre de paramètres susceptibles d'influer sur la mesure, l'unicité des solutions n'est pas toujours garantie.

En raison de ses fortes capacités de détection et d'identification de molécules variées, d'une relative simplicité technique et de faibles besoins en énergie, la spectroscopie proche infrarouge en réflexion a été une des méthodes de télédétection les plus employées depuis les débuts de l'ère spatiale. De Mercure à Neptune, toutes les planètes du système solaire ainsi que leurs principaux satellites et certains petits corps ont été étudiés dans cette gamme de longueur d'onde à l'occasion de survols, de missions orbitales ou au sol. La connaissance des surfaces rocheuses ou glacées de même que des atmosphères de ces différents corps a particulièrement bénéficié des apports de cette méthode.

Depuis deux décennies, on assiste à une évolution majeure de cette méthode avec le développement de la « spectro-imagerie » ou « imagerie hyperspectrale ». Les « spectro-imageurs » sont des instruments qui combinent l'imagerie et la spectroscopie. Les objets obtenus sont des « cubes hyperspectraux » comprenant deux dimensions spatiales et une dimension spectrale.

3.1.2 Le cas de la surface martienne.

Avant l'avènement de l'ère spatiale, la spectroscopie proche infrarouge en réflexion a été utilisée depuis la surface terrestre au moyen de télescopes. Citons notamment les travaux de Moroz (1964) qui identifie une absorption autour de $3 \mu\text{m}$ qui se révélera être la bande à $3 \mu\text{m}$ de l'eau d'hydratation, amplement décrite dans la suite de ce manuscrit. Cependant,

observer depuis la Terre pose de nombreux problèmes, principalement à cause de l'atmosphère terrestre. Ce problème particulier est résolu par l'utilisation du télescope spatial Hubble qui permet des observations de très bonne qualité aussi bien par leur rapport signal/bruit que par leur résolution spectrale (Noe Dobrea *et al.*, 2003). Néanmoins la résolution spatiale de ces observations ne peut en aucun cas égaler celle des instruments embarqués sur les sondes orbitales.

La spectroscopie proche infrarouge en réflexion a été utilisée dans le cadre de nombreuses missions à destination de Mars. Dès 1969, deux spectromètres infrarouges, les instruments IRS (Infra Red Spectrometer) à bord des sondes Mariner 6 et 7 mesurent les premiers spectres de la surface martienne résolus spatialement (Pimentel *et al.*, 1974). Au nombre des observations importantes figure l'identification de la bande à $3\ \mu\text{m}$ de l'eau d'hydratation sur tous les spectres de terrains rocheux mesurés ainsi que l'observation de glace d'eau dans les zones polaires. Les jeux de données obtenus par ces deux instruments ont par la suite connu un regain d'intérêt grâce à la numérisation des données brutes et l'application de nouvelles méthodes de calibration (Martin et Kieffer, 1985; Calvin *et al.*, 1994; Kirkland, 1999). Notamment, les données du spectromètre IRS de Mariner 6 ont permis l'analyse détaillée de la variabilité spatiale de la bande d'absorption à $3\ \mu\text{m}$ dans la partie Est du canyon Valles Marineris (Calvin, 1997). Les résultats de cette étude seront détaillés et discutés à plusieurs reprises dans la suite du manuscrit.

La suite du programme d'exploration américain de Mars fait la part belle à l'infrarouge thermique pour cartographier la composition de la surface et ses propriétés physiques. Les instruments IRR et IRIS (Mariner 9), IRTM (Viking 1 et 2), TES (MGS) et THEMIS (Odyssey) utilisent tous la gamme du rayonnement infrarouge émis par la surface et l'atmosphère de Mars ($\lambda > 4\ \mu\text{m}$). Ces jeux de données permettent de déterminer aussi bien la composition minéralogique que la texture des matériaux (taille des grains du régolithe). Ils apportent ainsi des informations complémentaires ou redondantes par rapport à la gamme du rayonnement infrarouge réfléchi par la surface ($1 - 4\ \mu\text{m}$).

ISM (Infrared Mapping Spectrometer), instrument développé par l'IAS et le DESPA avec le concours du CNES a inauguré la méthode d'étude des surfaces planétaires par imagerie hyperspectrale (Bibring *et al.*, 1989). A bord de la sonde soviétique Phobos-2, cet instrument a permis d'acquérir en 1989 plusieurs dizaines de milliers de spectres de la surface martienne sur la gamme spectrale : $0,76 - 3,16\ \mu\text{m}$. La résolution spatiale, définie par l'altitude de la sonde au moment de l'observation, variait entre 7 et 25 km par pixel. Les données montrent la présence à l'échelle globale d'une bande d'absorption à $1\ \mu\text{m}$ attribuée à Fe^{2+} et d'une absorption forte et variable au-delà de $2,7\ \mu\text{m}$ attribuée à l'eau d'hydratation des minéraux de surface (Bibring *et al.*, 1989). Ce jeu de données a continué à être exploité pendant des années alors que la calibration était sans cesse améliorée ainsi que la correction des effets atmosphériques et photométriques. Murchie *et al.* (2000) ont publié une synthèse exhaustive de l'apport du jeu de données ISM à la connaissance de la minéralogie de la surface martienne. On peut distinguer

trois types majeurs de surfaces minérales correspondant à des unités également distinguables dans le domaine spectral du visible : surfaces sombres et noires, surfaces sombres et rouges, surfaces claires et rouges. Les seuls minéraux clairement identifiés sont les pyroxènes, présents sur les surfaces sombres et noires. L'absorption à $0,9\ \mu\text{m}$ des oxydes ferriques apparaît sur les surfaces rouges, les sombres comme les claires. La signature spectrale de l'eau d'hydratation à $3\ \mu\text{m}$ est présente sur tous les types de surfaces mais montre une variabilité spatiale notable. La comparaison des jeux de données IRS et ISM a fait l'objet d'une étude entreprise par Erard et Calvin (1997). Des « spectres composites » entre $0,4$ et $5,7\ \mu\text{m}$ de la surface martienne ont ainsi pu être obtenus. L'essentiel des différences entre les deux jeux de données apparaît lié aux différences de géométrie de mesure.

L'instrument OMEGA, « Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité » est un spectromètre imageur conçu comme le successeur d'ISM (Bibring *et al.*, 2004a). Le premier exemplaire de l'instrument est perdu lors de l'échec du lancement de la mission russe Mars 96. Un second exemplaire de l'instrument, installé à bord de la sonde européenne Mars Express, commence à opérer en janvier 2004. Grâce à l'orbite polaire et elliptique de Mars Express, OMEGA acquiert à la fois une couverture globale à résolution spatiale modérée, des observations à haute résolution spatiale sur certaines zones d'intérêt, et enfin une excellente résolution temporelle sur les zones polaires. Après quatre années et demie de fonctionnement au moment de la rédaction de cette thèse, OMEGA a d'ores et déjà réalisé une moisson exceptionnelle de données, aussi bien sur l'atmosphère que sur la surface de Mars. Les apports d'OMEGA à la connaissance de l'état actuel et de l'évolution passée de l'hydrosphère martienne ont déjà été présentés au chapitre 1. Hormis les problématiques directement liées à l'eau, OMEGA a également permis des avancées dans le domaine des compositions minéralogiques liées au volcanisme (Baratoux *et al.*, 2007; Poulet *et al.*, 2007) et de la composition et de la dynamique de l'atmosphère (Encrenaz *et al.*, 2005, 2006; Melchiorri *et al.*, 2007; Forget *et al.*, 2007; Spiga *et al.*, 2007; Encrenaz *et al.*, 2008; Maltagliati *et al.*, 2008). Une description plus détaillée du jeu de données OMEGA, des procédures de calibration et de son utilisation est disponible au paragraphe 3 de cette section.

L'instrument CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) embarqué sur la sonde américaine MRO est le plus récent des spectromètres imageurs envoyés vers Mars (Murchie *et al.*, 2007). CRISM est très semblable à OMEGA par son principe et son fonctionnement. Il diffère principalement de ce dernier par sa résolution spatiale plus élevée (jusqu'à 15 mètres par pixel) et un mode de mesure multi-angulaire inédit permettant de mesurer des cubes hyperspectraux d'un même lieu de la surface martienne sous une multitude d'angles d'émission différents. Cette méthode permet d'une part de mieux séparer les contributions de l'atmosphère et de la surface dans le signal mesuré et d'autre part d'obtenir des informations importantes sur les propriétés de diffusion des aérosols atmosphériques et des surfaces.

3.1.3 Le jeu de données de l'instrument OMEGA

Installé à bord de la sonde Mars Express, l'instrument OMEGA opère en orbite martienne depuis janvier 2004. Les principaux résultats scientifiques de l'instrument ont déjà été abordés au chapitre 1 ainsi que dans le paragraphe précédent. Afin de donner les bases nécessaires à la compréhension du travail réalisé sur ces données (chapitre 7), revenons sur le fonctionnement de l'instrument, la structure du jeu de données et des données elles-mêmes et sur les méthodes employées et développées pour traiter et utiliser ces données.

Fonctionnement de l'instrument OMEGA

OMEGA, spectromètre imageur visible et proche infrarouge est un instrument composite qui opère dans deux canaux de longueurs d'onde : VNIR (Visible and Near-InfraRed), 0,38 - 1,05 μm et SWIR (Short Wavelength InfraRed), 0,93 - 5,1 μm . Le canal VNIR utilise une matrice CCD (384×288 pixels) dont les deux dimensions correspondent respectivement à l'une des deux dimensions spatiales et à la dimension spectrale du cube généré. La seconde dimension spatiale est obtenue par le mouvement du satellite. Le fonctionnement du canal SWIR est différent. Le rayonnement réfléchi par la surface est partagé entre deux spectromètres à réseaux, chacun dispersant la lumière sur une barrette linéaire de 128 détecteurs. Ces sous-ensembles instrumentaux du canal SWIR sont appelés voie C et voie L. Ces deux voies couvrent respectivement les gammes spectrales : 0,93 - 2,73 μm et 2,55 - 5,1 μm . Le spectre SWIR complet comprend donc $128 \times 2 = 256$ éléments de longueur d'onde appelés « spectels ». Les dimensions spatiales sont obtenues d'une part par le déplacement du satellite au-dessus de la surface (« along track ») et d'autre part par le balayage d'un miroir à l'entrée de l'instrument, perpendiculairement au mouvement de la sonde (« cross track »). Le nombre de pixels dans la direction « cross track » est 128, 64, 32 ou 16 selon l'altitude de la sonde et donc sa vitesse apparente au sol. Dans la direction « along track », le nombre de pixels ne dépend que des choix effectués par l'opérateur et varie entre quelques dizaines et quelques milliers. Lorsque l'instrument opère sur une même orbite, différentes « séquences » successives sont enregistrées avec un nombre de pixels en dimension « cross track » variant selon l'éloignement croissant ou décroissant de la sonde par rapport à la surface.

Structure et calibration du jeu de données

Les données brutes obtenues par l'instrument OMEGA sont stockées sur un serveur de l'IAS (Institut d'Astrophysique Spatiale) à Orsay. Des données annexes permettant la calibration et le référencement spatial des observations sont également fournies. Les données brutes sont rapatriées et calibrées sur un serveur au LPG. La procédure de calibration et de pré-analyse emploie aussi bien des routines et fichiers « publics » fournis par l'IAS (fonction de transfert, courant d'obscurité...) que des éléments développés au laboratoire comme la détection

automatique systématique des composés volatils (Schmidt, 2007), la correction des effets atmosphériques ou de l'émission thermique de la surface. . . Les données calibrées sont organisées sous la forme d'une structure de dossiers et de fichiers rigoureuse facilitant par la suite le traitement automatisé d'un large volume d'observations. Les cubes hyperspectraux eux-mêmes sont enregistrés au format PDS (norme « Planetary Data System ») et sont très facilement utilisables avec les logiciels IDL et ENVI (ITTvis) grâce aux routines de traitement des données PDS développées au laboratoire. Au fur et à mesure que de nouvelles observations sont calibrées et ajoutées, une liste des observations au format tableur Excel est actualisée. Cette liste contient en outre un certain nombre d'informations annexes sur les observations telles que la localisation spatiale, la géométrie de mesure, la date de l'observation en jours terrestres et degrés de longitude solaire, la présence éventuelle de substances volatiles. . .

Traitement des données par lots

Le logiciel de télédétection ENVI permet très facilement de visualiser et d'effectuer certains traitements simples sur des cubes hyperspectraux étudiés isolément. Le traitement des observations par lots afin de réaliser des statistiques régionales ou temporelles ou des cartes régionales ou globales (chapitre 7) nécessite cependant le développement d'outils complémentaires. Le logiciel IDL est particulièrement adapté à cet usage. Les cubes hyperspectraux PDS sont chargés en tant que tableaux à trois dimensions : $[x, y, \lambda]$ où x et y sont les dimensions spatiales et λ la dimension spectrale. Il est alors aisé d'appliquer les opérations voulues : conversion d'unités, rapport entre bandes, intégrations sur une gamme spectrale donnée. . . en utilisant les fonctions de calcul performantes disponibles sous IDL. Grâce au classement hiérarchisé des données OMEGA, il est possible d'automatiser les calculs pour qu'ils soient réalisés successivement sur un grand nombre voire la totalité des observations. Il est ainsi fréquent de pouvoir traiter plusieurs centaines de giga-octets de données en quelques heures. L'utilisation de serveurs de calcul très puissants est nécessaire. Cependant, l'optimisation de la vitesse des calculs revêt une importance plus grande encore. La connaissance de certains principes simples sous IDL permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul. Je ne détaillerai pas ici la totalité de ces principes. Néanmoins, on peut résumer la plupart de ces recommandations en quelques mots : utiliser les fonctions vectorielles et matricielles avancées d'IDL et ne jamais utiliser les boucles « FOR » et les conditions logiques « IF THEN » dans les programmes. En respectant ces principes, il est possible de réaliser pratiquement n'importe quel type de calcul simple sur la totalité du jeu de données OMEGA en seulement quelques heures. C'est alors le plus souvent l'espace de stockage des produits générés qui devient le facteur limitant.

Utilisation du jeu de données OMEGA avec la suite de logiciels ArcGIS

Les logiciels de type SIG, « Système d'Information Géographique » ou GIS en anglais, sont particulièrement adaptés à la gestion de jeux de données cartographiques complexes tels que

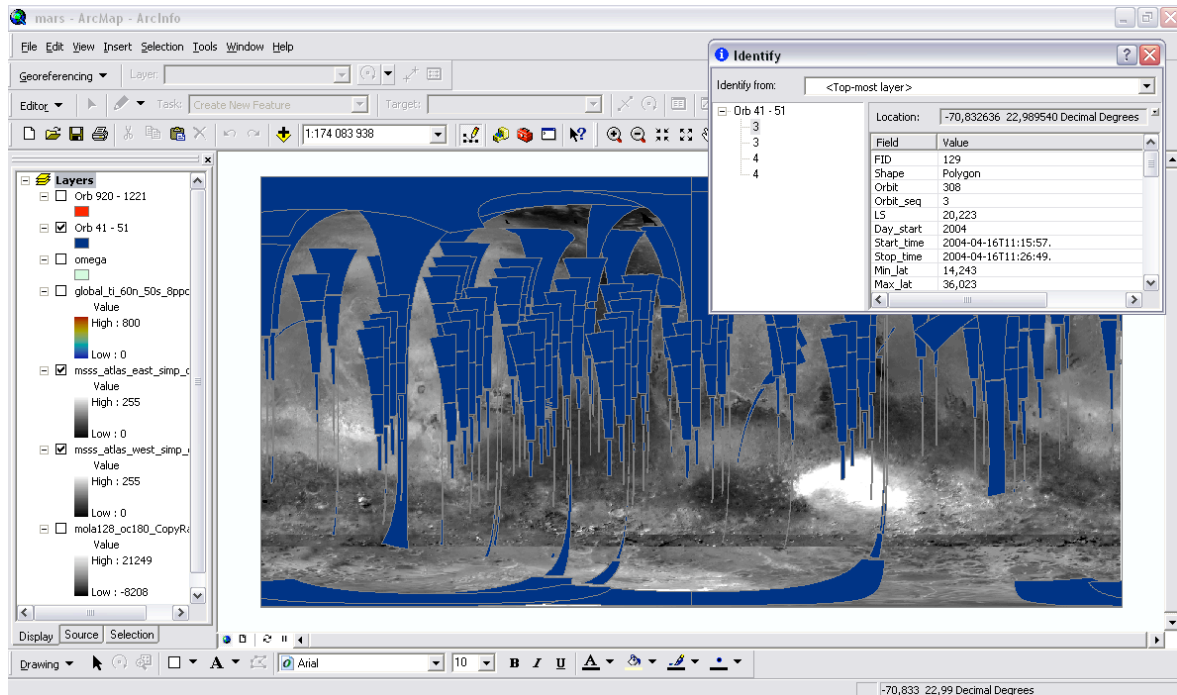


FIG. 3.1: Capture d'écran d'une session de travail ArcMap (ESRI). Les observations OMEGA correspondant aux 500 premières orbites (en bleu) sont superposées à une carte globale d'albédo MOC (noir en blanc). La fenêtre « Identify » affiche les attributs correspondant à 4 observations OMEGA couvrant un point particulier choisi en cliquant sur la carte globale.

celui de l'instrument OMEGA. Les avantages de ce type de logiciel concernent particulièrement la gestion d'une « table attributaire » de métadonnées associées à chaque observation, la possibilité de recherche des observations répondant à des critères particuliers, géographiques ou autres, et les facilités de représentation cartographique. De plus, il s'agit de la plateforme logicielle la plus appropriée pour l'utilisation conjointe de plusieurs jeux de données. Une station SIG équipée de la suite logicielle ArcGIS (ESRI) a été installée fin 2007 au LPG en vue de développer un SIG martien qui comprendrait les jeux de données principalement utilisés au laboratoire : MARSIS, OMEGA, SHARAD et SPICAM ainsi que des données complémentaires : imagerie, topographie... J'ai alors développé une procédure automatique : « omega2gis » qui permet de générer les fichiers nécessaires à l'utilisation des données OMEGA sur les logiciels ArcGIS. Ce travail a été réalisé avec Jérémie Mouginot, Pierre Beck et Cyril Grima. La procédure est écrite en langage IDL et permet de générer les fichiers de type « shapefile » définis par ESRI qui définissent l'extension spatiale de chaque séquence d'observation par un polygone défini point par point. La figure 3.1 présente un exemple de visualisation de ces fichiers.

La difficulté principale a consisté à gérer au mieux possible le cas des orbites qui passent par les pôles. La définition des polygones représentant ces séquences nécessite l'utilisation de nombreuses astuces afin d'obtenir un affichage en carte et une réponse aux requêtes géographiques corrects. La procédure établit également la table attributaire correspondant au jeu de données OMEGA en récupérant les informations contenus dans le fichier tableur utilisé jus-

qu'alors pour gérer la collection de données. Les informations obtenues par application de la méthode de classification Wavenglet (Schmidt, 2007) sont notamment incorporées. La totalité des informations de la base de données OMEGA du LPG sont ainsi rendues disponibles sous ArcGIS. Enfin, j'ai ajouté à la table attributaire des champs « météorologiques » (statistiques sur les températures, humidités relatives...) correspondant à chaque séquence d'observation OMEGA. Ces données sont issues des simulations GCM effectuée au LMD (voir Chapitre 1, section 3).

3.2 Analyse des spectres proche-IR en réflexion : modèles numériques.

3.2.1 Les données du problème : physique de la spectroscopie en réflexion

La physique du transfert radiatif permet d'appréhender les processus d'interaction entre le rayonnement solaire incident et les matériaux, gaz ou solides, présents dans l'atmosphère et à la surface des corps planétaires étudiés. Si l'interaction du rayonnement avec les gaz atmosphériques est relativement simple à modéliser physiquement dans les domaines spectraux du visible et du proche infrarouge, il en va autrement de l'interaction des photons incidents avec les matériaux particuliers des surfaces planétaires. Pourtant, le transfert radiatif dans les surfaces est le plus souvent traité au moyen d'un formalisme dérivé de celui appliqué dans les atmosphères. Un certain nombre d'adaptations sont néanmoins nécessaires. Les particularités du transfert radiatif en milieu granulaire sont en effet essentiellement liées à la multitude des interfaces entre milieux et à la possibilité de contact entre les grains. Plusieurs phénomènes optiques différents entrent en compétition : transmission, absorptions, réflexion spéculaire, réflexion diffuse... Les paramètres qui contrôlent ces différents processus sont de différents ordres :

Propriétés optiques des matériaux. Elles sont définies par les « constantes optiques » des matériaux. Il s'agit de couples de valeurs consistant en un indice réel, n , et un indice imaginaire, k , en notation complexe. Dans le domaine de l'optique, l'indice réel n est appelé « indice de réfraction » et représente le rapport des vitesses de propagation de la lumière dans le matériau et dans le vide. L'indice imaginaire k est le « coefficient d'extinction » ou « coefficient d'atténuation ». Il représente l'atténuation du rayonnement transmis à travers le matériau à cause du phénomène d'absorption. Les deux indices k et n sont étroitement dépendants de la longueur d'onde, λ . Les variations de l'indice imaginaire $k(\lambda)$ sont notamment responsables de la présence des « bandes d'absorption » (voir chapitre 2, section 2). Les variations des deux indices $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ sont néanmoins couplées et les fortes variations de l'indice k dans les bandes d'absorption engendrent des variations de l'indice n qui influent sur la forme des bandes dans les spectres en réflexion. La détermination des constantes optiques des matériaux

dans le visible et le proche infrarouge est une tâche complexe pouvant être entreprise aussi bien depuis les spectres en transmission que depuis les spectres en réflexion (Schmitt *et al.*, 1998; Roush, 2005) avec des avantages et des inconvénients complémentaires.

Propriétés physiques des surfaces. Le second jeu de paramètres susceptible d’influer sur le spectre en réflexion d’une surface planétaire correspond à la multitude de paramètres regroupés sous le terme de « texture » des surfaces. Il s’agit en premier lieu de la taille et de la forme des grains, de la densité du matériau, de la rugosité à différentes échelles, des agencements possibles entre différents matériaux. . .

Paramètres géométriques de l’observation. En télédétection planétaire, le soleil est toujours la source du rayonnement. Le capteur est quant à lui toujours situé à une grande distance de la surface. Les valeurs de réflectance ainsi mesurées sont donc qualifiées de « bi-directionnelles » car le rayonnement provient d’une direction particulière et est mesuré selon une autre direction. Les variations de l’une ou l’autre de ces directions affectent les valeurs de réflectance mesurées. Il convient donc de définir les grandeurs nécessaires à la caractérisation de ces paramètres géométriques :

- Angle d’incidence : angle entre la direction du rayonnement incident et la normale à la surface.
- Angle d’émergence : angle entre la direction du rayonnement émergent et la normale à la surface.
- Azimuth : angle entre les plans verticaux contenant les directions du rayonnement incident et du rayonnement émergent.
- Plan principal : plan défini par un angle azimutal nul.
- Angle de phase : angle entre la direction des rayonnements incident et émergent.

3.2.2 Les principaux modèles numériques développés et utilisés

Le problème de la réflexion de la lumière sur les surfaces naturelles est étudié depuis des décennies dans de nombreux domaines scientifiques et techniques. Chandrasekhar (1960) propose une « Equation de Transfert Radiatif » (ETR) qui exprime la conservation de l’énergie électromagnétique en présence de phénomènes d’absorption et de diffusion, simple et multiple, du rayonnement. Plusieurs hypothèses sont postulées afin d’établir cette équation. Notamment, l’ETR n’est valable que dans le cas des « milieux ténus » où les grains sont séparés par des distances supérieures à la longueur d’onde du rayonnement. Le cas des surfaces planétaires ne rentre donc pas dans le champ d’application de l’ETR qui concerne principalement les atmosphères. Afin de traiter le cas des surfaces, on utilise principalement deux types de solutions. La première concerne les modèles de tracé de rayons qui permettent de gérer à la fois la complexité du milieu traversé et des processus physiques à l’œuvre. Néanmoins, cette solution

est coûteuse en temps de calcul et délicate à inverser. La seconde solution consiste en une approche semi empirique où l'ETR est « adaptée » au cas des surfaces particulières denses. Décrivons rapidement quelques modèles basés sur l'une ou l'autre de ces approches.

Modèle de Hapke (Hapke, 1981, 1993, 2002) Ce modèle est de très loin le plus utilisé en télédétection planétaire. Il s'agit d'une adaptation semi-empirique de l'ETR au cas des surfaces denses. Le modèle est complètement bidirectionnel, donnant une expression de la réflectance dépendante des différents paramètres de la géométrie de mesure décrits précédemment. Néanmoins, il est nécessaire d'introduire dans les expressions une « fonction de phase » empirique qui décrit la façon dont la lumière est diffusée par un volume unitaire. Les fonctions de phase les plus couramment employées sont les fonctions dites d'« Henyey Greeststein » (Henyey et Greenstein, 1941). Ces fonctions représentent un « lobe de diffusion » et ne dépendent que d'un seul paramètre g qui définit l'anisotropie de cette diffusion. La figure 3.2 représente la fonction Henyey – Greenstein à un lobe pour plusieurs valeurs du paramètre g . Sur cette figure, l'angle : $\theta = -180^\circ$ ou $\theta = +180^\circ$ correspond à la direction des photons incidents alors que l'angle : $\theta = 0^\circ$ correspond à la direction opposée. Une fonction de Henyey-Greenstein dite « à deux lobes » est également couramment employée. Il s'agit de la même formulation analytique mais deux lobes sont définis : un lobe « vers l'avant » comme dans la fonction classique à un lobe auquel on rajoute un lobe « vers l'arrière ». Ce lobe vers l'arrière est habituellement introduit afin de reproduire le comportement rétrodiffusant de nombreuses surfaces naturelles (Johnson *et al.*, 2007).

Le modèle de Hapke est fondé sur les lois de l'optique géométrique. La taille caractéristique des matériaux de surface doit donc rester grande par rapport à la longueur d'onde du rayonnement. La nécessité de respecter cette contrainte empêche de simuler les particules de taille micrométrique pourtant fréquentes sur les surfaces planétaires.

Modèle de Shkuratov (Shkuratov et Starukhina, 1999) Shkuratov et Starukhina (1999) présentent un modèle analytique unidimensionnel et simplifié. Ce modèle présente l'immense avantage de pouvoir être inversé afin de déterminer à partir d'un spectre la composition et les tailles de grains des composants. Poulet et Erard (2004) testent les potentialités de ce modèle à partir de mesures en laboratoire de mélanges d'olivine et de pyroxène et obtiennent des compositions satisfaisantes avec une marge d'erreur inférieure à 10 %.

Modèles de type « Monte-Carlo » Les modèles dits « Monte-carlo » utilisent les méthodes numériques de « lancé de rayon » pour réaliser des expériences numériques sur différents types de particules et de surfaces. Ainsi, Grundy *et al.* (2000) utilisent ce type d'approche pour étudier le cas des particules de formes irrégulières et Grynko et Shkuratov (2007) étudient des agglomérats sphériques de particules irrégulières. Ce type d'approche, comme les expériences de laboratoire, est plus utile pour étudier la gamme de validité des modèles analytiques que pour déterminer les compositions des surfaces planétaires.

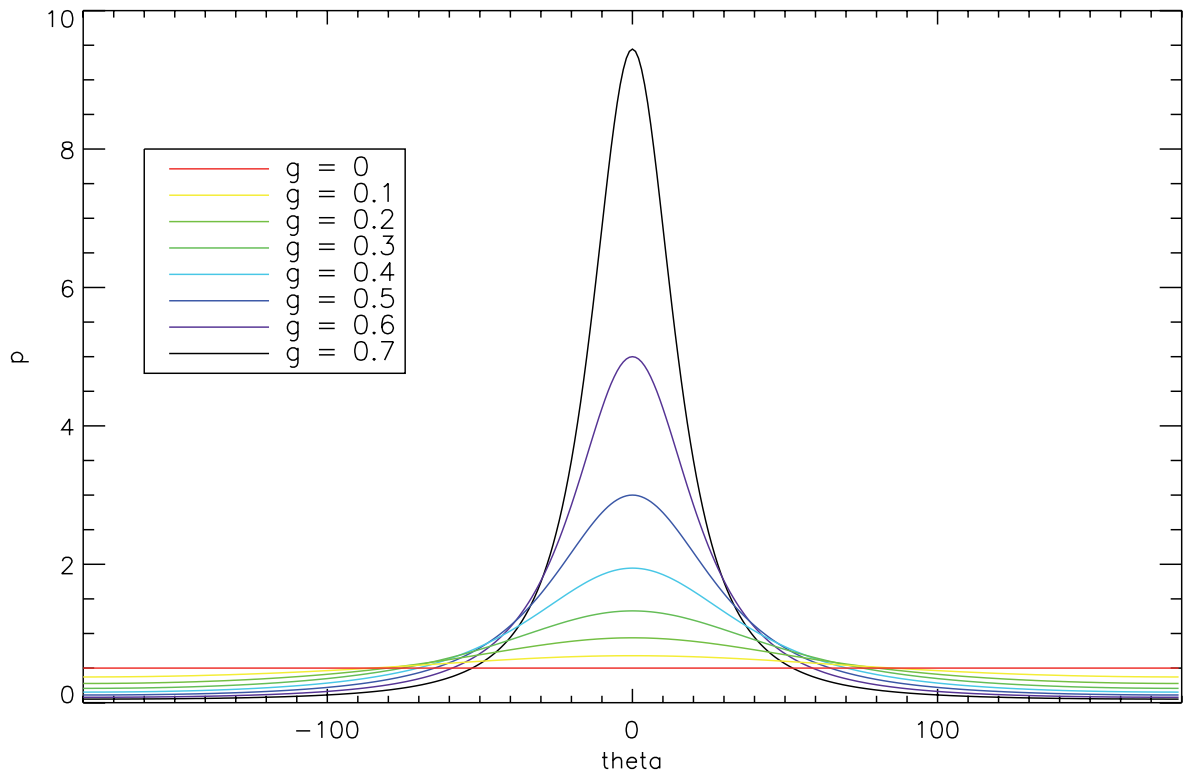


FIG. 3.2: Représentations de la fonction Henyey-Greesteen à 1 terme (Henyey et Greenstein, 1941) pour différentes valeurs du paramètre d'anisotropie : g .

3.2.3 Le modèle de transfert radiatif utilisé au LPG. Principe et utilisation

Pendant ma thèse, j'ai à plusieurs reprises utilisé le modèle de transfert radiatif du LPG baptisé « Spectrimag ». La base physique du modèle est décrite en détails par Douté et Schmitt (1998). Ce modèle est très semblable au modèle de Hapke (1981, 1993) mais apporte à ce dernier un certain nombre d'améliorations. La plus importante de ces améliorations concerne le traitement de l'anisotropie de la diffusion du rayonnement par les particules. Alors que le modèle de Hapke (1993) considère que toutes les diffusions multiples sont isotropes, le modèle de Douté et Schmitt (1998) permet d'introduire une anisotropie empirique à tous les ordres de diffusion. En pratique, j'ai toujours utilisé une fonction de Henyey-Greenstein à un seul lobe pour décrire cette anisotropie. Notons que Hapke (2002) a également publié une amélioration du modèle initial afin d'améliorer, entre autres, la prise en compte de l'anisotropie des diffusions multiples. L'utilisation du modèle de Douté et Schmitt (1998) est grandement facilitée par une interface utilisateur avancée nommée « Spectribase ». Cette interface permet de générer des bases spectrales agencées à la manière des cubes hyperspectraux. Les variations de nombreux paramètres peuvent être réglées par l'utilisateur qui définit les bornes et l'échantillonnage. Ainsi, au cours de cette thèse, j'ai effectué de nombreuses séries de modélisation en jouant sur les paramètres suivants :

- Compositions de mélanges binaires : pourcentage volumique de deux matériaux au sein d'un mélange granulaire.
- Taille des particules : diamètre de particules, de 10 μm à 1 millimètre.
- Paramètre d'anisotropie, g , de la fonction Henyey-Greenstein à un lobe.

3.3 Analyse des spectres proche-IR en réflexion : expériences en laboratoire.

3.3.1 Les différents types de systèmes expérimentaux disponibles.

La complexité de l'interaction entre rayonnement lumineux et surfaces granulaires rend indispensable la réalisation d'expériences physiques en laboratoire afin d'étayer les modèles numériques présentés au paragraphe précédent. Pour ce faire, de nombreuses équipes en lien avec la télédétection proche-infrarouge se sont équipées d'instruments commerciaux ou ont développé leurs propres instruments. Abordons dans un premier temps la description des instruments commerciaux les plus répandus.

Les instruments commerciaux les plus répandus consistent en un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) équipé d'un accessoire de réflexion diffuse. On fait souvent référence à cette méthode au travers de son acronyme anglais : DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Les principaux avantages de la spectrométrie à transformée de Fourier résident dans son temps de mesure réduit (quelques minutes par spectre) lié à un très bon rapport signal sur bruit et sa résolution spectrale élevée (1 cm^{-1} en standard). En revanche, la géométrie de mesure associée à cette méthode est le plus souvent « biconique », l'échantillon recevant et émettant les flux lumineux selon des angles solides très ouverts, habituellement 30° . Cette situation ne correspond donc pas à la situation classique de la télédétection des surfaces planétaires. Un autre inconvénient majeur de cette méthode est sa mauvaise précision photométrique. Cette imprécision empêche l'obtention de valeurs absolues de réflectance fiables en ne permet en aucun cas la détermination des « albédos » des matériaux étudiés.

En réponse aux limitations évoquées à propos des instruments commerciaux classiques, de nombreuses équipes ont entrepris le développement d'instruments originaux permettant de remédier à ces défauts. Ainsi plusieurs instruments permettant de mesurer la « réflectance bidirectionnelle » d'échantillons ont été conçus. Citons notamment le goniomètre du JPL qui permet de réaliser des mesures avec des angles d'incidence et d'émergence variant entre 0 et 90° , y compris en situation d'opposition. Les mesures de polarisation sont également possibles avec cet instrument. En revanche, il ne s'agit pas d'un spectromètre. Seule la mesure de la réflectance à une longueur d'onde particulière (laser He-Ne) peut être réalisée. L'instrument polyvalent RELAB de Brown University (Pieters, 1983) permet de mesurer des spectres en

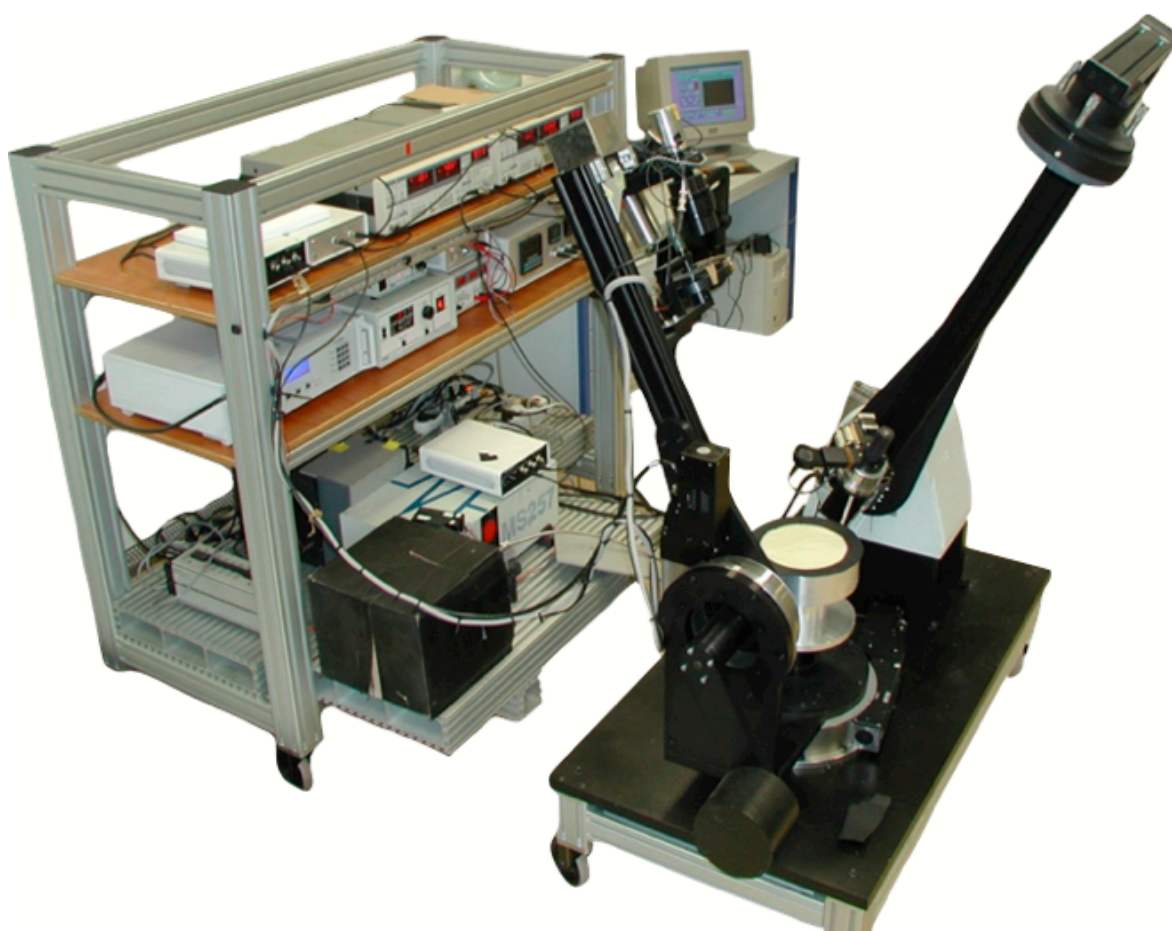


FIG. 3.3: Le spectro-gonio-radiomètre du LPG en position de mesure.

réflexion sur la gamme spectrale $0,45 - 2,6 \mu\text{m}$ avec des angles d'incidence et d'émergence variant entre 0 et 60° , l'angle de phase pouvant varier entre 12 et 120° . Un système imageur original a été conçu à l'observatoire de Toulouse (Cord *et al.*, 2003, 2005). Il permet l'acquisition d'images multispectrales (18 canaux de longueur d'onde) dans le visible et très proche infrarouge ($0,4 - 1,05 \mu\text{m}$). L'angle d'incidence peut varier entre 0 et 55° et l'angle d'émergence entre 0 et 70° .

3.3.2 Le spectro-gonio-radiomètre du LPG

Un instrument polyvalent a été conçu au LPG afin de répondre à plusieurs problématiques nécessitant l'acquisition de spectres en réflexion (Bonnefoy, 2003; Brissaud *et al.*, 2004). Cet instrument est appelé spectro-gonio-radiomètre, terme qui reflète les compétences et usages divers de l'instrument. L'instrument est représenté en position de mesure sur la figure 3.3.

Le terme « spectro » fait référence à la capacité de l'instrument à mesurer des spectres en réflexion sur la gamme du visible et du proche-infrarouge : $0,35 - 4,8 \mu\text{m}$. Cette mesure fait appel à deux détecteurs complémentaires, un silicium pour la gamme spectrale : $0,35 - 1,0 \mu\text{m}$

et un InSb pour la gamme : $1,0 - 4,8 \mu\text{m}$. Une détection dite « synchrone » permet d'isoler le signal réfléchi des signaux parasites comme la lumière ambiante ou l'émission thermique. Le flux lumineux monochromatique incident sur l'échantillon est obtenu grâce à une simple ampoule halogène et un monochromateur à réseaux. Toutes les mesures présentées dans le cadre de cette thèse ont été réalisées avec un échantillonnage spectral fixe de 20 nm, représentatif de la majorité des imageurs hyperspectraux visible et proche infrarouge utilisés en télédétection planétaire.

Le terme « gonio » fait référence à la possibilité de réaliser les mesures sous un grand nombre de configurations géométriques différentes. L'angle d'incidence peut varier entre 0° et 89° . Néanmoins, le rapport signal sur bruit, proportionnel au nombre de photons reçus par l'échantillon, varie en fonction du cosinus de l'angle d'incidence. Les mesures à angle d'incidence très élevé nécessitent donc un long temps d'intégration. Toutes les mesures réalisées dans le cadre de cette thèse se limitent donc à un angle d'incidence maximum de 70° qui ne nécessite pas de dépasser le temps d'intégration standard de 10 secondes par point de mesure. L'angle d'émergence peut varier entre 0 et 80° . Cependant, l'ellipse d'observation qui correspond à l'aire de l'échantillon « vue » par le détecteur s'allonge proportionnellement au cosinus de l'angle d'émergence. Au nadir (émergence verticale), la zone de l'échantillon observée est un cercle de 20 mm de diamètre. Observée à 70° d'angle d'émergence, cette zone correspond à une ellipse de 58 mm de longueur. A 80° , l'ellipse atteint 115 mm de longueur. Mesurer des échantillons à angle d'émission très élevé nécessite donc de larges surfaces. Le mode de préparation de celles-ci doit alors permettre d'obtenir une homogénéité spatiale satisfaisante. Toutes les mesures réalisées dans le cadre de cette thèse se limitent donc à un angle d'émission maximum de 70° . Enfin, l'instrument développé au LPG permet de faire varier l'angle azimutal entre 0 et 180° . Cependant, cette possibilité n'a jamais été utilisée pendant cette thèse, toutes les mesures ayant été réalisées dans le plan principal.

Le terme « radiomètre » fait référence aux capacités photométriques de l'instrument. Lors de sa conception, la précision photométrique des mesures a été une contrainte forte sur les solutions techniques employées. La bonne précision photométrique obtenue, $< 1 \%$ dans la grande majorité des situations, est le résultat de calibrations absolues précises sur les références utilisées et de diverses solutions techniques permettant un contrôle fin des performances des différentes sous-unités de l'instrument (Brissaud *et al.*, 2004). La procédure d'étalonnage des données qui est nécessaire pour parvenir à ce niveau de calibration photométrique est néanmoins un processus complexe (Bonney, 2003). Le logiciel que j'ai réalisé dans ce but simplifie grandement cette tâche (voir paragraphe 3.3 de ce chapitre).

3.3.3 Contributions au développement et à l'utilisation de l'instrument du LPG.

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'occasion de contribuer de différentes manières au développement des procédures d'utilisation et de calibration du spectro-gonio-radiomètre du LPG. Mes

principales contributions ont été l'écriture d'une nouvelle procédure de calibration des données et la réalisation d'un logiciel doté d'une interface graphique permettant à tout utilisateur d'étalonner et de visualiser rapidement les mesures réalisées.

Procédure d'étalonnage des données. L'étalonnage relatif des données est obtenu en faisant le rapport entre la mesure de l'échantillon et la mesure d'une référence. Nicolas Bonnefoy (Bonnefoy, 2003) a développé une procédure de calibration très précise pour le spectrogonio-radiomètre du LPG. Cependant, cette procédure souffre de deux inconvénients majeurs. Premièrement, la procédure ne peut être utilisée que sur la gamme spectrale où la référence utilisée est le Spectralon® (Labsphere, Inc.). Or cette référence n'est utilisable que jusqu'à 2500 nm, le reste du spectre étant étalonné par rapport à la surface Infragold® (Labsphere, Inc.). Deuxièmement, la procédure définie par N. Bonnefoy nécessite de réaliser une mesure du spectre de l'échantillon et de la référence dans chaque configuration géométrique ce qui aboutit à doubler le temps total de mesure. Afin de gagner du temps, la mesure de la référence sous une seule géométrie et l'extrapolation aux autres géométries est souhaitable.

Pendant sa thèse, N. Bonnefoy a mené à bien la calibration absolue du comportement de la référence Spectralon® en fonction de la géométrie de mesure. Cette calibration absolue de la référence est nécessaire pour obtenir une bonne précision photométrique par la suite. Il aurait été possible de réaliser le même travail pour la référence Infragold®. Cependant, cette opération longue et délicate n'est pas nécessaire. En effet, les deux références possèdent une zone de recouvrement dans leur gamme spectrale « utile ». Il s'agit de la gamme : 2000 – 2500 nm. La procédure que j'ai développée utilise cette zone de recouvrement pour corriger le comportement de la référence Infragold® en adéquation avec les robustes résultats obtenus pour la référence Spectralon®. La correction de comportement de la référence ainsi obtenue est alors extrapolée au reste de la gamme spectrale. Cette extrapolation se justifie par le comportement spectral parfait (réflectance constante) de l'Infragold® sur toute la gamme spectrale : 2000 – 5000 nm.

La nouvelle procédure de calibration ne nécessite plus la mesure des références dans toutes les géométries mais dans une seule configuration géométrique avec incidence verticale ($\vartheta_i=0^\circ$). Ceci permet d'une part de gagner du temps et d'autre part de gagner en rapport signal sur bruit sur les mesures réalisées avec des angles d'incidence élevés. En contrepartie, quelques calculs supplémentaires et des corrections de défauts instrumentaux ont dû être implémentés dans la procédure. Il est notamment nécessaire de corriger l'inhomogénéité de l'éclairement. En effet, le système optique utilisé pour éclairer l'échantillon (fibre optique, miroir...) génère des inhomogénéités spatiales sous la forme d'un gradient radial du centre vers la périphérie et de défauts locaux reflétant la structure du réseau de fibres optiques. Un dispositif mécanique porteur d'un détecteur au silicium a été développé par O. Brissaud et N. Bonnefoy pour réaliser une cartographie du flux lumineux incident sur le plan de l'échantillon. Les mesures de flux sont réalisées le long de profils radiaux puis interpolées numériquement. La figure 3.4 présente les résultats d'une cartographie réalisée le 02 février 2007.

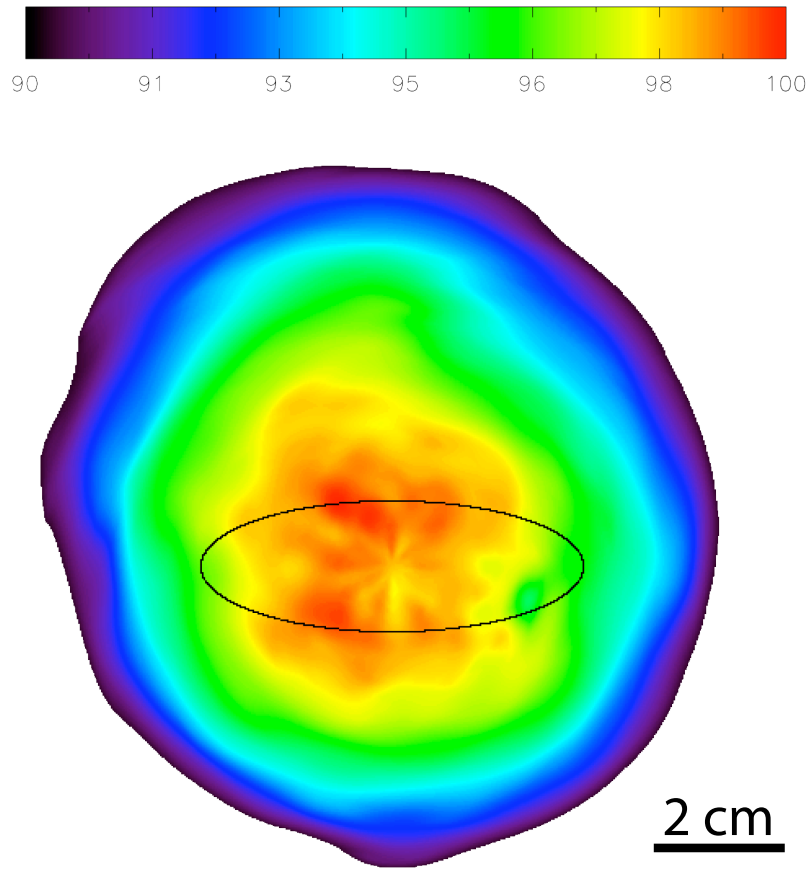


FIG. 3.4: Cartographie de l'inhomogénéité d'éclairement sur le plan de l'échantillon. Dans cet exemple, l'incidence est verticale et l'angle d'émergence : $\vartheta_e=70^\circ$. L'ellipse noire représente la zone "vue" par le détecteur. On représente par l'échelle de couleurs le flux reçu en pourcentage de la valeur maximale mesurée.

Sur cette figure, on visualise également l'ellipse d'observation correspondant à un angle d'émission de 70° . Le code de couleur correspond à une valeur relative de flux, en pourcentage de la valeur maximale mesurée. La procédure d'étalonnage que j'ai écrite réalise l'intégration du flux lumineux à l'intérieur de l'ellipse d'observation. Ce calcul doit être systématiquement réalisé pour toutes les différentes valeurs d'angles d'incidence et d'émergence. D'autres corrections peuvent également être appliquées comme la correction des propriétés spectrales et de la BRDF des références. Néanmoins, nous ne discuterons pas ces procédures ici. Le lecteur intéressé par plus de détails se reportera à la documentation du logiciel.

Logiciel d'étalonnage et de visualisation des données. La procédure précédemment décrite a entièrement été écrite dans le langage IDL. Il est donc possible de l'interfacer depuis d'autres programmes IDL et notamment depuis une interface utilisateur graphique construite sur le système de widgets d'IDL. La figure 3.5 représente l'interface principale du logiciel que j'ai développé pour réaliser le traitement interactif des données.

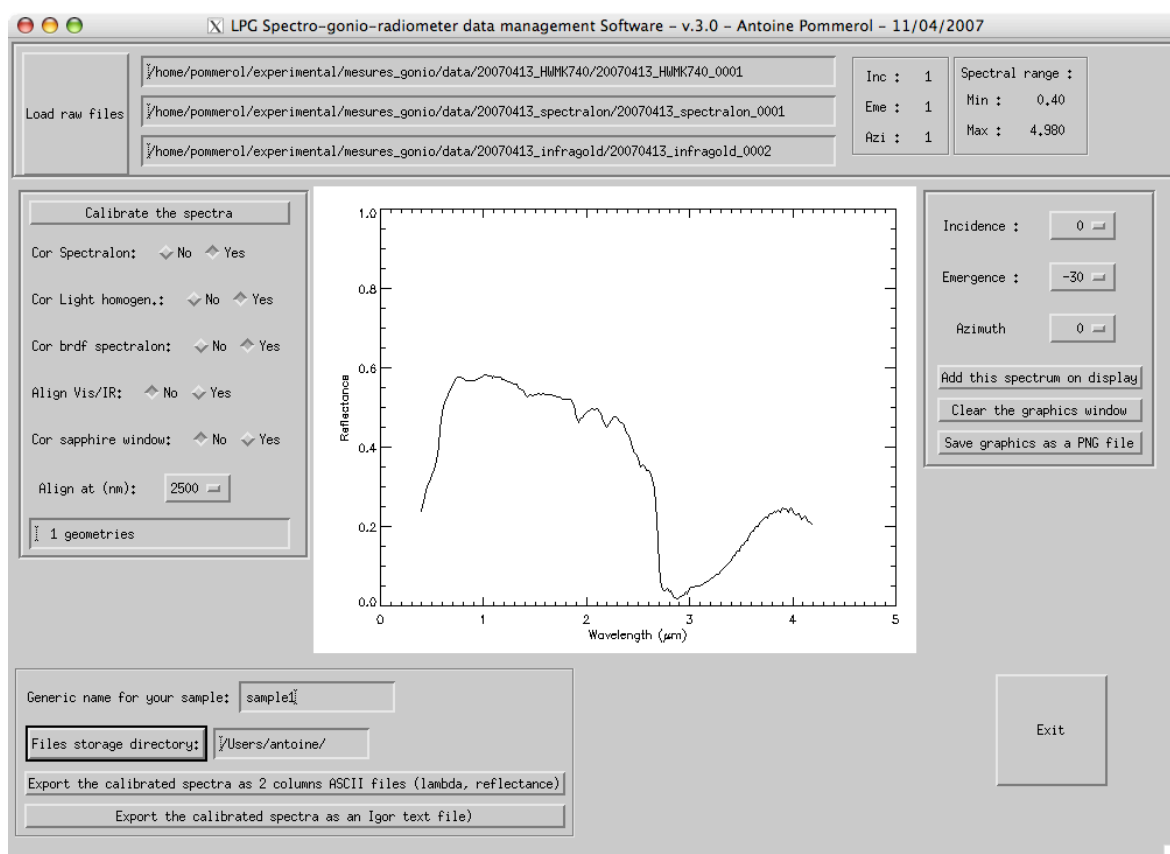


FIG. 3.5: Interface graphique du logiciel d'étalonnage et de visualisation des spectres. Dans cet exemple, le spectre en réflexion d'un échantillon (palagonite HWMK740) a été mesuré dans le visible et le proche infrarouge sous une seule configuration géométrique. Le cadre à gauche du graphique récapitule les options sélectionnées pour la calibration des données.

On voit notamment que le logiciel laisse à l'utilisateur le choix d'une série d'options de calibration. Celles-ci sont décrites dans le mode d'emploi du logiciel. Une fois le ou les spectres calibrés, il est possible de visualiser directement les résultats dans la fenêtre graphique du logiciel. Enfin, on peut exporter les spectres calibrés en différents formats : IDL, texte, Igor Pro ou fichier image png. La possibilité d'utiliser le logiciel facilite grandement la tâche des utilisateurs, évitant de fastidieuses manipulations de fichiers et permettant d'accéder facilement aux options d'étalonnage les plus fines. Le temps de développement a donc rapidement été compensé par les gains de temps cumulés lors de chaque série de mesures.

Mesures en lumière polarisée. L'étude des effets de la polarisation de la lumière sur les mesures était l'un des objectifs affichés lors de la conception de l'instrument. Cependant, la possibilité de réaliser de telles mesures n'avait jamais été exploitée. En avril 2008, j'ai réalisé en compagnie de Vaitua Leroi, doctorant à l'IAS et d'Olivier Brissaud les premières mesures de spectres en réflectance de minéraux avec source lumineuse polarisée sur l'instrument du LPG. L'objectif était de comparer les spectres en réflexion mesurés avec une lumière polarisée

ou non polarisée. Une des applications était de valider une partie du concept instrumental de l'instrument Micromega proposé pour la future mission européenne ExoMars. Ces mesures ont également permis de démontrer la capacité de l'instrument à obtenir des mesures de qualité en polarimétrie.

Mesure sur des échantillons contenant de la glace d'eau en chambre froide. Au cours de ma thèse, le spectro-gonio-radiomètre du LPG a été installé dans une chambre froide conçue à cet effet. Cette chambre froide permet d'atteindre des températures de -40°C . Il est donc désormais possible de réaliser des mesures sur des échantillons contenant de la glace d'eau. En pratique, nous avons souvent travaillé à -10°C . J'ai profité de cette possibilité nouvelle pour réaliser des mesures sur des mélanges de minéraux et de glace d'eau (comparaison des spectres visibles et proche infrarouge d'une part et des constantes diélectriques d'autre part de mélanges minéraux / glace ; travail réalisé en collaboration avec Essam Heggy, LPI / IPGP). Le dispositif SERAC (chapitres 5 et 6) tire également pleinement partie de la possibilité d'obtenir de basses températures dans la pièce sans devoir utiliser de complexes et coûteux cryostats à azote ou hélium. Cependant, travailler à -10°C impose également de nombreuses contraintes. Ainsi, toutes les électroniques doivent être installées dans des caissons thermostatés pour être maintenues à $+20^{\circ}\text{C}$. De plus, toute intervention de l'expérimentateur, aussi simple soit elle, est rendue pénible et fatigante par le froid. Il convient donc de définir à l'avance des protocoles permettant aux mesures d'être réalisées essentiellement de façon automatique.

Intensité des bandes d'absorption
de l'eau dans les minéraux
hydratés : texture et géométrie de
mesure

4.1 Effet de la taille des particules et corrélation avec l'albédo

Cette section est la version française de l'article : « Strength of the H_2O near-infrared absorption bands in hydrated minerals : Effects of particle size and correlation with albedo » (A. Pommerol et B. Schmitt (2008), *J. Geophys. Res.*, 113, E10009, doi :10.1029/2007JE003069).

4.1.1 Résumé :

Nous utilisons des expériences en laboratoire et la modélisation physique du transfert radiatif pour étudier la façon dont les bandes d'absorption à 1,9 et 3 μm sont affectées par des variations de taille des grains et d'albédo. L'accord observé entre les résultats des expériences et des modélisations montre que les effets étudiés sont correctement pris en compte par la théorie du transfert radiatif dans les milieux granulaires. Les profondeurs des bandes varient en fonction de la taille des grains de façon différente selon l'intensité absolue de l'absorption et le critère spectral utilisé (profondeur ou aire de la bande, fonction ESPAT...). Différents modes de mélange sont utilisés afin de faire varier l'albédo des échantillons. Pour la bande à 1,9 μm , ces effets ont pour conséquence des variations de sa limite de détection de plusieurs ordres de grandeur. Cependant, la forme de la relation entre force de bande et albédo renseigne sur le mode de mélange (intime, granulaire, géographique) entre minéraux hydratés et minéraux anhydres. Pour la bande à 3 μm , nous observons une forte corrélation linéaire entre l'aire intégrée de la bande et le niveau de réflectance dans le continuum. Cette propriété ouvre des perspectives intéressantes pour distinguer les effets de l'albédo des effets de l'état d'hydratation sur les surfaces planétaires. Lorsque ce critère spectral est employé, les effets de la taille des particules sont très limités pour les grains de diamètre supérieur à 150 μm mais demeurent très importants en dessous de ce seuil. Il semble donc nécessaire d'utiliser d'autres moyens de télédétection afin de caractériser indépendamment les variations de taille des grains lorsque de petits grains sont présents en surface.

4.1.2 Introduction.

Des minéraux hydratés sont observés à la surface de différents objets du système solaire. Des minéraux contenant de l'eau sous différentes formes sont présents à la surface de certaines planètes telluriques, d'astéroïdes, de satellites des planètes géantes ou d'autres corps du système solaire externe. Les différents types d'interaction entre eau et minéraux regroupés sous le terme d'« hydratation minérale » fournissent des informations clefs sur le rôle de l'eau au cours de l'histoire géologique de ces objets. La spectroscopie en réflexion dans le proche infrarouge (1-5 μm) est particulièrement utile pour étudier l'hydratation minérale sur les surfaces planétaires en raison des fortes absorptions de l'eau dans cette gamme spectrale. Deux modes de vibration fondamentaux (étirement symétrique et asymétrique : ν_1 et ν_3) et un harmonique ($2\nu_2$) de la molécule d'eau sont responsables d'une large bande d'absorption située autour de

3 μm . Des bandes d'absorption de moindre intensité situées vers 1,4 et 1,9 μm sont respectivement attribuées aux modes harmoniques et de combinaison : $\nu_1 + \nu_3$, $2 \nu_1$, $2 \nu_3$, $\nu_1 + 2 \nu_2$ et $\nu_3 + 2 \nu_2$ (Ockman, 1958) et à la combinaison des modes d'étirement et du mode de pliage ($\nu + \nu_2$) de la molécule d'eau (Ryskin, 1974).

Une grande diversité de minéraux hydratés peut être observée sur Terre et les bandes à 1,4, 1,9 et 3 μm sont facilement observables sur les spectres mesurés en laboratoire. La bande large et intense autour de 3 μm peut être observée sur n'importe quel type de minéral terrestre en raison de l'adsorption de vapeur d'eau atmosphérique en surface des grains. Au contraire, l'observation des bandes à 1,4 et 1,9 μm nécessite de plus grandes quantités d'eau. Pour cette raison, ces bandes sont essentiellement observées avec des minéraux contenant de l'eau structurale (sulfates), de l'eau adsorbée dans des sites particuliers de la structure cristalline (phyllosilicates, zéolites) mais peuvent aussi être mise en évidence sur des minéraux très hygroscopiques présentant de larges surfaces spécifiques d'adsorption.

Observation des bandes d'hydratation sur les surfaces d'objets du système solaire.

Mars. Hormis la Terre, Mars est le premier objet du système solaire où l'hydratation minérale a été détectée grâce à l'observation d'une absorption à 3 μm (Moroz, 1964). La profondeur de cette bande a été cartographiée sur certaines portions de la surface martienne par les spectromètres IRS des sondes Mariner 6 et 7 (Calvin, 1997) et le spectromètre imageur ISM de la sonde Phobos 2 (Murchie *et al.*, 2000). Une comparaison des résultats obtenus par les deux instruments a été publiée par Erard et Calvin (1997). Depuis 2004, le spectromètre imageur OMEGA (Bibring *et al.*, 2004b) à bord de la sonde Mars Express a cartographié la totalité de la surface martienne sur la gamme spectrale 0.3 - 5,1 μm avec une résolution spatiale variable. Ce nouveau jeu de données a été utilisé pour réaliser des cartes globales de la profondeur de la bande à 3 μm (Jouglet *et al.*, 2007; Milliken *et al.*, 2007) et pour en déduire des cartes de la teneur en eau des minéraux de la surface (Milliken *et al.*, 2007) en utilisant des relations empiriques reliant teneur en eau et critères spectraux (Milliken et Mustard, 2005). Le premier résultat important est la présence de l'absorption à 3 μm sur la totalité de la surface martienne (Jouglet *et al.*, 2007). Les variations spatiales de la bande à 3 μm montrent une forte corrélation globale et positive avec l'albédo sur tous les jeux de données (IRS, ISM, OMEGA) ainsi que des variabilités locales qui ne sont pas systématiquement corrélées à l'albédo. Le jeu de données OMEGA a également permis l'observation des bandes plus faibles à 1,4 et 1,9 μm sur certaines zones localisées de la surface martienne (Bibring *et al.*, 2006). Dans certains cas, les phases porteuses de l'hydratation (phyllosilicates, sulfates) ont pu être identifiées (Bibring *et al.*, 2005; Gendrin *et al.*, 2005; Langevin *et al.*, 2005; Poulet *et al.*, 2005). Bibring *et al.* (2006) ont publié une carte globale des minéraux hydratés construite à partir de la détection de la bande à 1,9 μm et d'autres bandes faibles dans le proche infrarouge. Ces auteurs

utilisent cette carte pour étudier le rôle de l'eau au cours de l'histoire géologique de la planète. Grâce à des observations télescopiques réalisées avec l'instrument NICMOS du télescope spatial Hubble, Noe Dobrea *et al.* (2003) ont également publié une carte hémisphérique des bandes d'hydratation à 1,4 et 1,9 μm qui montre la variabilité spatiale de ces bandes.

Astéroïdes. La présence de minéraux hydratés à la surface de certaines classes d'astéroïdes est bien établie grâce à l'étude en laboratoire des météorites et à la télédétection des astéroïdes. Dans un papier récent, Rivkin *et al.* (2003) passent en revue les études réalisées sur les astéroïdes de classe C. Les auteurs proposent également une nouvelle méthode pour estimer la concentration en hydrogène de la surface de ces objets basée sur la comparaison entre les valeurs de bande à 3 μm mesurées sur les astéroïdes et les résultats expérimentaux sur les météorites obtenus par Miyamoto et Zolensky (1994) et Sato *et al.* (1997). Hasegawa *et al.* (2003) ont identifié des minéraux hydratés et/ou hydroxylés à la surface de l'astéroïde 4-Vesta. Néanmoins cette identification réalisée avec la bande à 3 μm n'a pas été confirmée lors d'études ultérieures (Rivkin *et al.*, 2006).

Objets du système solaire externe. Des minéraux hydratés sont également détectés et parfois identifiés à la surface de corps glacés du système solaire externe. Calvin et Clark (1993) observent une absorption entre 3 et 4,3 μm dans le spectre de surface du satellite galiléen Callisto qu'ils attribuent à des minéraux hydratés. McCord *et al.* (1999) suggèrent des sulfates très hydratés à la surface du satellite Europe sur la base de données spectrales NIMS / Galileo. Cependant, les hydrates d'acide sulfurique sont également de bons candidats à l'attribution de ces absorptions (Carlson *et al.*, 2005). Vilas *et al.* (2006) utilisent la bande d'absorption des transitions électroniques Fe^{2+}/Fe^{3+} comme un proxy de la bande à 3 μm pour détecter des minéraux hydratés sur les surfaces de différents petits satellites irréguliers. de Bergh *et al.* (2004) font également l'hypothèse de la présence de minéraux hydratés sur les surfaces de deux plutinos.

Relation entre teneur en eau et critères spectraux.

La simple détection de l'une des bandes d'absorption de l'eau dans un spectre de surface indique la présence de givre d'eau ou de minéraux hydratés parmi ses composants. L'observation de la bande à 1,9 μm indique la présence d'eau alors que l'observation des bandes à 1,4 et 3 μm n'indique que la présence d'une liaison OH (Clark *et al.*, 1990). Cependant, l'information contenue dans le spectre en réflectance pourrait être utilisée d'une façon plus quantitative. Une information importante qui pourrait être extraite des spectres est la teneur en eau du minéral. Il deviendrait alors possible de comparer les états d'hydratation de différents objets ou de différentes zones d'une même surface. Plusieurs études expérimentales ont été menées à bien afin de déterminer une relation empirique entre la force des bandes d'hydratation et la teneur en eau des échantillons. Miyamoto et Zolensky (1994) ont mesuré les

spectres proche-infrarouge en réflexion de chondrites carbonées et déterminé la relation entre l'intensité intégrée de la bande à $3\text{ }\mu\text{m}$ et le rapport élémentaire hydrogène / silicium dans les échantillons. Considérant que la profondeur de bande calculée pour une longueur d'onde de la bande d'absorption est corrélée à son intensité intégrée (Sato *et al.*, 1997), Rivkin *et al.* (2003) ont utilisé les relations empiriques entre profondeurs de bande à $2,9$ et $3,2\text{ }\mu\text{m}$ et le rapport H/Si dérivées de ces études expérimentales pour déterminer le rapport H/Si de différentes surfaces d'astéroïdes de classe C.

Yen *et al.* (1998) ont préparé des mélanges de minéraux secs et hydratés afin d'obtenir des matériaux avec des degrés d'hydratation variés. Ils proposent une relation empirique entre teneur en eau et absorbance apparente ($-\ln(\text{réflectance})$) à $2,9\text{ }\mu\text{m}$. Ces auteurs ont sélectionné ce critère spectral particulier plutôt que l'aire de la bande intégrée sur le spectre en réflectance car l'absorbance apparente possède une relation à la teneur en eau plus linéaire. De plus, cette relation apparaît moins dépendante de paramètres tels que la taille des particules ou la densité de l'échantillon. Ces résultats expérimentaux aboutissent à une valeur de 4 % de teneur en eau (adsorbée et/ou liée) du régolithe martien par comparaison avec les données ISM / Phobos 2. Whiting *et al.* (2004) proposent le modèle dit « Soil Moisture Gaussian Model (SMGM) » pour estimer la teneur en eau de sols terrestres par télédétection. Cette méthode est basée sur l'ajustement d'une fonction gaussienne inversée sur la gamme spectrale $1,2 - 2,5\text{ }\mu\text{m}$ où l'on peut parfois observer l'aile gauche de la bande à $3\text{ }\mu\text{m}$. Cependant, cette méthode n'est utilisable que si la teneur en eau des sols est suffisante pour que l'absorption dans cette aile soit marquée (au moins quelques % d'eau en masse). Elle est donc difficilement applicable en dehors des sols terrestres.

Récemment, Milliken et Mustard (2005) ont évalué un grand nombre de critères spectraux pour identifier le plus approprié à la détermination de la teneur en eau des matériaux par télédétection dans le proche infrarouge. Leur procédure expérimentale consistait à chauffer progressivement cinq types de minéraux par petits incréments de température afin de mesurer simultanément les pertes d'eau lors du chauffage et les spectres en réflexion correspondant à chaque étape de déshydratation. Les auteurs concluent que le critère « Normalized Optical Path Length (NOPL) » est le plus approprié pour quantifier l'eau car il est relativement indépendant de la composition des échantillons. De plus, ce critère est directement calculé depuis les spectres en réflexion, évitant toute conversion dans d'autres unités. Un autre critère spectral, la fonction ESPAT, montre également une très bonne corrélation avec la teneur en eau. Cependant, le calcul de ce critère nécessite la conversion des spectres en réflectance en albédo de diffusion simple. Cette opération n'est possible que si la géométrie de mesure (angles d'incidence et d'émergence) est connue. Si la conversion peut être effectuée, ESPAT est plus approprié que NOPL à la détermination de la teneur en eau car le premier paramètre est indépendant de l'albédo des échantillons (Milliken et Mustard, 2007a).

Malheureusement, l'extraction d'information quantitative depuis des spectres en réflexion est toujours délicate car de nombreux paramètres contrôlent la forme et l'intensité des bandes

d'absorption (chapitre 3, section 2) . Parmi ces paramètres, la taille des grains est le plus problématique car il affecte fortement l'albédo des surfaces et le contraste spectral entre continuum et bande d'absorption. La géométrie de mesure affecte également les valeurs de réflectance et l'intensité des bandes d'absorption.

Effet de la taille des particules.

Les effets importants des variations de taille des particules sur les spectres de laboratoire mesurés en réflexion et plus particulièrement sur l'intensité des bandes d'absorption ont été notés par nombre d'auteurs (Lyon, 1964; Aronson *et al.*, 1966; Adams et Filice, 1967; Pieters, 1983; Hunt, 1982; Salisbury et Walter, 1989; Salisbury et Wald, 1992; Mustard et Hays, 1997). Le Bras et Erard (2003) ont mené à bien une nouvelle étude expérimentale en utilisant du basalte et de l'anorthosite sur une large gamme spectrale (2 - 40 μm) et une large gamme de tailles de particules (25 - 800 μm). Les résultats de cette étude sont comparés aux études antérieures préalablement listées. Dans le proche infrarouge, Le Bras et Erard (2003) observent différents comportements du contraste spectral entre bande d'absorption et continuum en fonction de la taille des grains selon l'intensité absolue des absorptions. La force des bandes les plus faibles diminue de façon monotone avec la taille des grains alors que la force des bandes les plus intenses présente un maximum pour des tailles intermédiaires au niveau de la transition entre les domaines de la diffusion surfacique et de la diffusion volumique. Ces résultats sont en accord avec les études précédentes (Salisbury et Walter, 1989; Mustard et Hays, 1997). La bande à 3 μm est l'une des bandes étudiées par Le Bras et Erard (2003). Cependant, seul le critère « profondeur de bande » tel que défini par Clark et Roush (1984) est calculé alors que d'autres critères sont souvent utilisés pour caractériser l'intensité de cette bande sur les surfaces planétaires.

Cooper et Mustard (1999) mettent en évidence les effets des variations de taille des grains sur les profondeurs des bandes de l'hydratation à 1,4, 1,9 et 2,2 μm dans le cas de particules très fines. Ils utilisent deux types de minéraux, montmorillonite et palagonite, séparés en fractions de tailles de grains allant de 5 à 75 μm pour la montmorillonite et de 5 à 250 μm pour la palagonite. Les auteurs observent une très forte diminution de la profondeur de bande lorsque la taille des particules décroît. Van Keulen *et al.* (2000) présentent les spectres en réflexion de sels hydratés avec des tailles de grains comprises entre moins de 45 μm et plus de 500 μm . Ces auteurs notent une augmentation de la réflectance dans le continuum et une diminution de la profondeur de bande quand la taille des particules diminue. Yen *et al.* (1998), dans le cadre d'une étude expérimentale déjà citée, concluent que la conversion d'un spectre en réflectance en absorbance apparente limite les effets des variations de la taille des particules sur l'intensité de l'absorption à 3 μm . Dans un papier récent, Milliken et Mustard (2007b) mettent à nouveau en évidence les effets des variations de la taille des particules sur la bande à 3 μm en utilisant différents minéraux : nontronite (smectite riche en fer) et palagonite. Ces auteurs testent les

différents critères spectraux définis par Milliken et Mustard (2005). Les variations de taille des particules semblent avoir un effet prépondérant sur tous ces paramètres.

Mélanges et effets de l'albédo.

La corrélation entre l'intensité des bandes de l'hydratation et l'albédo des échantillons ou des surfaces a été sujet de discussion par de nombreux auteurs. Clark (1983) examine les propriétés spectrales de mélanges de montmorillonite et de grains de carbone de différentes tailles. Une corrélation claire est mise en évidence entre les profondeurs des bandes à 1,4, 1,9, 2,2 et 3 μm et la fraction massique de carbone introduite dans le mélange. Pour un pourcentage de carbone donné, les intensités de bande dépendent également du diamètre des grains de carbone. Nous reproduisons ici une expérience très similaire mais en étendant la gamme spectrale à de plus grandes longueurs d'onde afin de mesurer la totalité de l'absorption de l'eau entre 3 et 4 μm . Nous complétons aussi quelque peu les gammes de tailles de particules et de rapports de mélange.

Milliken et Mustard (2007a) ont récemment conduit de nouvelles expériences physiques et numériques pour étudier la corrélation entre l'albédo des échantillons et l'intensité de la bande à 3 μm estimée grâce aux critères spectraux précédemment définis (Milliken et Mustard, 2005). Ces expériences sont réalisées avec de la montmorillonite, de la zéolite et de la palagonite comme minéraux hydratés et du carbone et de l'ilménite comme matériau sombre. Les auteurs concluent que le critère spectral ESPAT est indépendant de l'albédo des échantillons. Ils discutent également de l'accord entre expériences physiques et numériques. Un bon accord est observé lorsque les grains de matériau sombres sont de grande taille mais cet accord est notablement détérioré lorsque la taille de ces grains diminue. Néanmoins, le paramètre ESPAT est défini par Milliken et Mustard (2005) à 2,9 μm , longueur d'onde à laquelle l'absorption par l'eau est maximale. Par conséquent, ce critère ne peut être utilisé que dans le cas où la bande n'est pas saturée à cette longueur d'onde. Dans cette étude, nous utilisons plusieurs minéraux qui présentent une bande d'absorption saturée autour de 2,9 μm . Nous testons donc le paramètre ESPAT à de plus longues longueurs d'onde, dans l'aile de la bande ainsi que d'autres critères spectraux destinés à estimer les variations d'intensité de la bande partiellement saturée.

La question de la corrélation entre force de bande et albédo a notamment été soulevée à propos de la surface martienne qui présente une large gamme de variation d'albédo. Une forte corrélation entre la bande à 3 μm estimée grâce à différents critères et l'albédo de la surface a été observée en utilisant les jeux de données IRS / Mariner 6-7 (Calvin, 1997), ISM / Phobos2 (Murchie *et al.*, 2000) et OMEGA / Mars Express (Jouglet *et al.*, 2007; Milliken *et al.*, 2007). Tous ces auteurs discutent des causes possibles de cette corrélation avec des interprétations parfois différentes : processus physique ou simple biais engendré par la méthode de détermination de l'intensité de la bande. A cause de cette relation complexe entre

albedo et critères de force de bande, les cartes réalisées avec différents critères spectraux sont souvent relativement différentes.

Différents modèles de transfert radiatif ont été élaborés afin de tenir compte, entre autres paramètres, des effets de la taille de grains et des mélanges entre matériaux d'albédo différents sur les niveaux de réflectance dans le continuum et les bandes d'absorption. Des exemples de relations entre ces paramètres calculés par modélisation numérique sont fournis par Hapke (1993); Shkuratov et Starukhina (1999); Shkuratov et Grynko (2005).

Dans cette étude, nous présentons de nouveaux résultats portant sur les effets des variations de taille de grains et de mélange entre matériaux d'albédo différent sur les bandes de l'eau d'hydratation à 1,9 et 3 μm . Autant que possible, nous nous efforçons de comparer expériences physiques et modélisation physique. Nous testons ainsi les capacités du modèle de transfert radiatif à reproduire des comportements conformes à ceux observés expérimentalement. Notre objectif n'est cependant pas la reproduction systématique de tous les aspects des expériences physiques par le modèle numérique mais plutôt de tirer bénéfice de la combinaison des avantages de ces deux méthodes.

4.1.3 Méthodes

Approche expérimentale

Nature et préparation des échantillons

Echantillons Différents échantillons ont été préparés et utilisés dans chaque partie de l'étude expérimentale. Pour les expériences destinées à étudier l'effet de la taille des particules sur les bandes d'absorption, nous avons utilisé une smectite (échantillon SWy-2) du Source Clay Minerals Repository de la Clay Minerals Society, un tuff volcanique altéré provenant de la carrière de Corent (province volcanique du Puy de Dôme) et un charbon immature (échantillon PSOC 1532) provenant de la « Coal Sample Bank and Database » de la Pennsylvania State University. La smectite SWy-2 est une montmorillonite riche en sodium. Sa composition chimique ainsi que des informations sur ses propriétés minéralogiques et physiques sont détaillées dans une série d'articles publiés dans le volume 49 de *Clays and Clay minerals* (2001) : « Baseline studies of the clay minerals society source clays », voir la préface par Costanzo et Guggenheim (2001). L'échantillon reçu du Source Clay Repository est une poudre hétérogène contenant des agrégats de différents diamètres. Une séparation des fractions de taille de grains a été réalisée sur cette poudre dans une colonne de tamis sans broyage préalable. Les fractions séparées sont : moins de 25 μm , 25-50 μm , 50-100 μm , 100-200 μm , 200-280 μm et 280-400 μm . La figure 4.1 présente des photographies de ces différentes fractions réalisées sous une loupe binoculaire à trois niveaux différents de grossissement. Ces photographies révèlent la forme complexe, non sphéroïdale et allongée des agrégats. Ceux-ci sont faiblement consolidés.

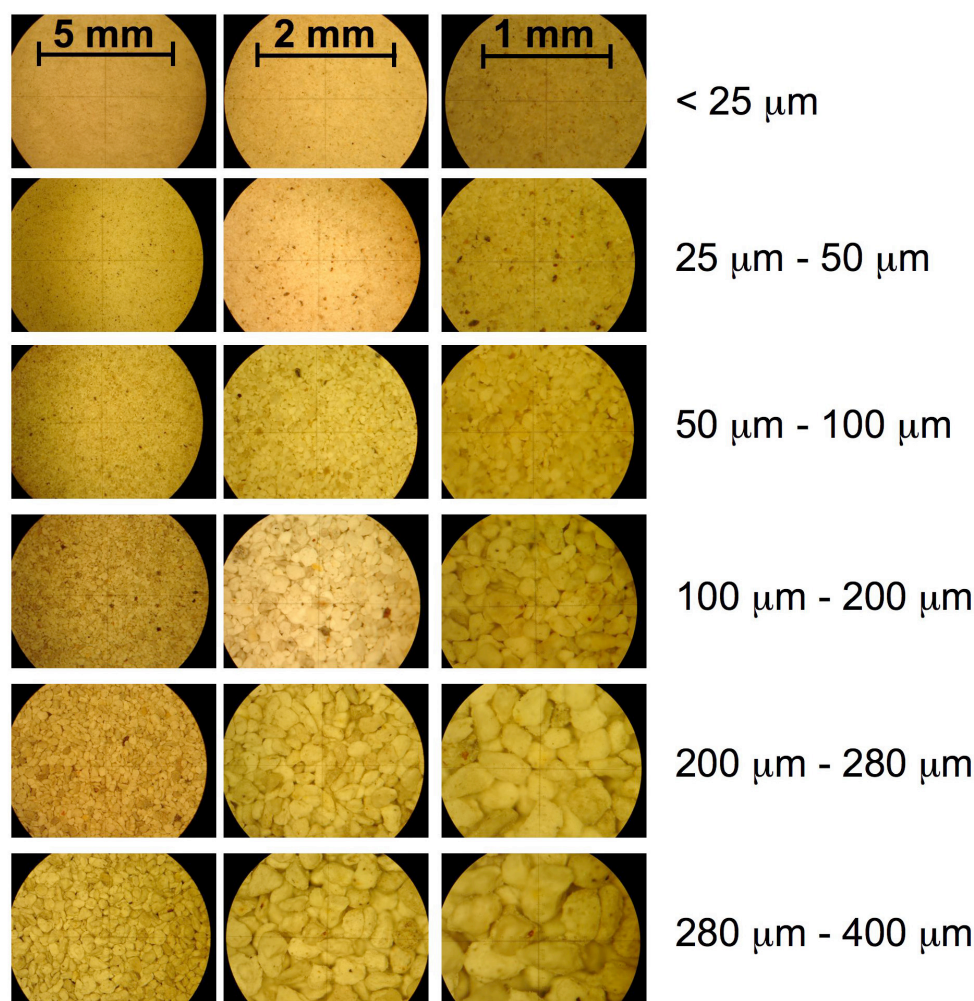


FIG. 4.1: Photographies des six différentes fractions de tailles de grains de la smectite SWy-2 prises au microscope binoculaire à différents grossissements. Les “particules” larges sont en réalité des agglomérats de particules fines.

Une légère pression appliquée avec une spatule suffit à les diviser en particules plus petites. A la résolution du microscope, les agrégats les plus larges ne semblent pas couverts de grains plus fins. Cependant, nous ne pouvons exclure une contamination par des grains encore plus fins, de l'ordre de quelques micromètres qui ne seraient pas résolus sous notre microscope.

Le tuff volcanique altéré a été choisi car il s'agit d'un matériau très oxydé qui ne présente pas d'autre signature spectrale majeure que la bande à $3 \mu\text{m}$ de l'eau d'hydratation. Les seuls cristaux visibles à l'œil nu sont des pyroxènes de taille millimétrique (augite). La carte géologique (carte géologique de la France au 1/50.000, éditée par le BRGM) indique que ce matériau a été formé récemment (3 Ma) pendant une phase volcanique explosive causée par une interaction entre magma et eau. Le matériau utilisé a une composition chimique et minéralogique basaltique. Les spectres dans le proche infrarouge révèlent de très faibles absorptions autour de $2,2$ et $2,75 \mu\text{m}$ attribuées à des ions hydroxyle présents dans des phases

d'altération (phyllosilicates, amphiboles, serpentine). Le tuff volcanique a été broyé à la main dans un mortier puis neuf fractions de tailles de grains ont été séparées : moins de $25\ \mu\text{m}$, $25\text{-}50\ \mu\text{m}$, $50\text{-}100\ \mu\text{m}$, $100\text{-}200\ \mu\text{m}$, $200\text{-}280\ \mu\text{m}$, $280\text{-}400\ \mu\text{m}$, $400\text{-}560\ \mu\text{m}$, $560\text{-}800\ \mu\text{m}$ et $800\text{-}1120\ \mu\text{m}$. La figure 4.2 présente des photographies de six de ces fractions sous loupe binoculaire à trois niveaux de grossissement. Tous les grains résolus par le microscope optique

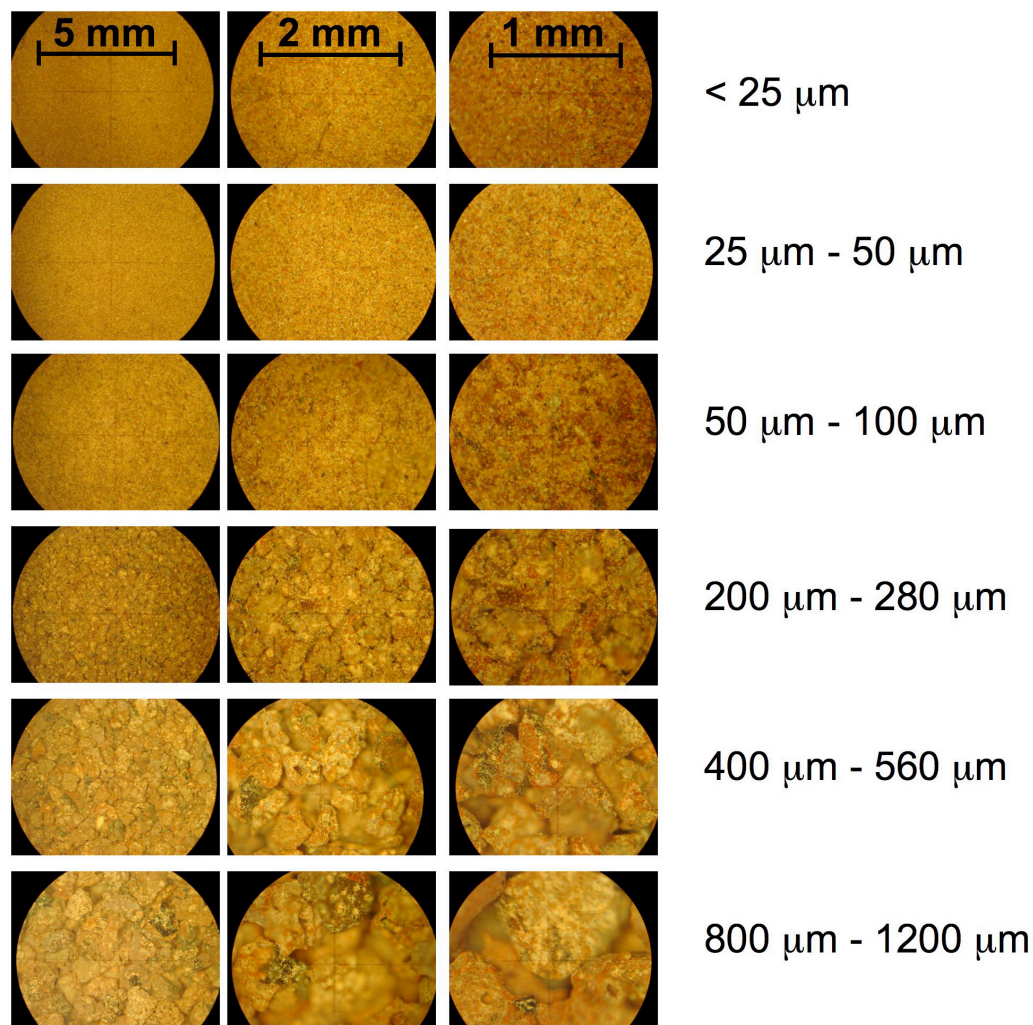


FIG. 4.2: Photographies de six des différentes fractions de tailles de grains du tuff volcanique prises au microscope binoculaire à différents grossissements.

présentent des formes complexes et les plus petits grains apparaissent recouverts d'un manteau quasiment continu d'une poudre plus fine encore. Cette couverture de fine poussière apparaît tellement importante pour les trois fractions les plus fines (grains $< 100\ \mu\text{m}$) que les grains individuels sont pratiquement impossibles à distinguer, même au plus fort grossissement, alors que les grains de smectite SWy-2 de même taille étaient parfaitement résolus. Une couverture de grains fins moins importante et non continue est également évidente pour les grains de diamètre compris entre 100 et $280\ \mu\text{m}$ et dans une moindre mesure les grains de diamètre supérieur à $280\ \mu\text{m}$. Nous n'avons pas tenté de nettoyer les grains pour supprimer la couverture

de poussière comme cela a été fait par d'autres auteurs mais nous avons laissé cette texture inchangée pour observer son effet sur les bandes d'absorption de l'eau d'hydratation.

L'échantillon PSOC 1532 est un charbon immature. Ce matériau a été légèrement broyé à la main dans un mortier puis six fractions de tailles de grains en ont été extraites : moins de 25 μm , 25-50 μm , 50-100 μm , 100-200 μm , 200-280 μm et 280-400 μm . L'inspection visuelle sous loupe binoculaire révèle des particules allongées mais les photographies réalisées n'offrent pas plus de détail, ce matériau étant très absorbant dans la gamme spectrale du visible.

La majorité des expériences impliquant des mélanges a été réalisée avec deux matériaux choisis pour leurs albédos et leurs états d'hydratation très différents : une smectite du Source Clay Mineral Repository (échantillon STx-1) et un charbon très mature, l'anhracite, provenant du Pennsylvania State Coal (échantillon PSOC 1468). La smectite STx-1 est une montmorillonite. Sa composition chimique ainsi que ses propriétés minéralogiques et physiques sont détaillées par Costanzo et Guggenheim (2001) et dans les articles associés. L'échantillon reçu du Source Clay Repository est une poudre extrêmement fine. A la différence de l'échantillon SWy-2, la poudre de l'échantillon STx-1 ne forme pas d'agrégat. La totalité de cette poudre passe par le tamis le plus fin de notre colonne (ouverture de 25 μm). L'anhracite est le plus mature des charbons sur Terre. Pour cette raison, ce matériau est extrêmement sec. La propriété la plus importante de l'anhracite pour cette étude est son spectre totalement plat associé à un coefficient d'absorption très fort du visible jusqu'à 5 μm . Cinq fractions de tailles de grains ont été isolées sans broyage préalable : moins de 25 μm , 25-50 μm , 50-100 μm , 100-200 μm et 200-280 μm . Cinq séries d'échantillons ont été préparées en mélangeant en différentes proportions la poudre de smectite STx-1 avec chacune des fractions de tailles de grains d'anhracite. Une illustration de ces mélanges est visible sur la figure 4.3. Cette compilation de photographies sous loupe binoculaire ne présente que des mélanges réalisés dans le rapport massique anhracite / smectite = 1/3 mais avec différentes tailles de grains d'anhracite.

Nous avons également réalisé deux expériences complémentaires de mélange utilisant deux autres minéraux hydratés. Dans ces expériences, l'anhracite a été mélangée avec une fine poudre de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, taille des particules inférieure à 25 μm , préparée par broyage de cristaux macroscopiques) et avec la fraction de taille de grains : [50-100 μm] du tuff volcanique décrit précédemment. Néanmoins, dans ces deux cas et contrairement aux expériences utilisant la smectite STx-1, la poudre d'anhracite utilisée n'avait pas été préalablement tamisée. Certains des matériaux utilisés pour cette étude le sont également pour l'étude des effets de la géométrie de mesure (chapitre 4, section 2).

Préparation des surfaces La texture macroscopique d'une surface (notamment sa rugosité) a un effet important sur son spectre en réflexion. Pour obtenir une reproductibilité satisfaisante entre différentes mesures, nous utilisons toujours la même méthode pour préparer les échantillons. Le porte échantillon est rempli à ras bord avec la poudre de l'échantillon. La surface est alors très légèrement compactée avec un objet lisse pour la rendre parfaitement

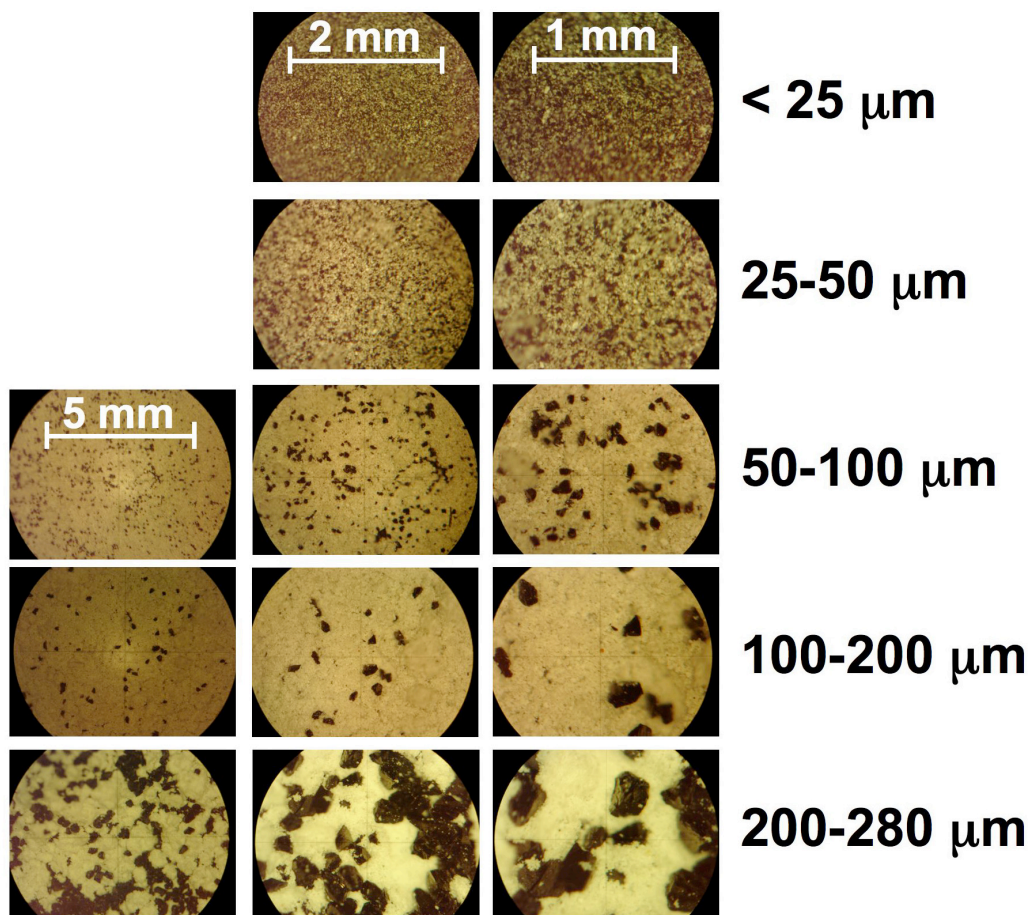


FIG. 4.3: Photographies des mélanges entre smectite STx-1 et anthracite prises au microscope binoculaire à différents grossissements. Les diamètres moyens des grains d'anthracite sont indiqués à droite des images. Tous les mélanges sont réalisés avec le rapport massique : anthracite / smectite = 1/3

plate et lisse à l'échelle du millimètre. Les mesures spectrales ont été réalisées sur des surfaces de 3 cm de diamètre et une épaisseur variant entre 1 mm et quelques cm selon les propriétés optiques des matériaux. Nous avons toujours choisi une profondeur de porte échantillon suffisante pour que la profondeur optique de l'échantillon soit infinie à toutes les longueurs d'onde mesurées. Ceci peut facilement être vérifié en comparant des mesures d'un même échantillon avec différentes épaisseurs. On peut considérer que l'échantillon a une profondeur optique infinie lorsque les ajouts de matière ne modifient plus le niveau de réflectance. Malgré l'utilisation d'une méthode de préparation rigoureusement similaire pour tous les échantillons, les incertitudes associées aux variations des paramètres physiques de la surface telle que rugosité et densité entre les échantillons sont estimées de l'ordre de quelques % et donc supérieures à la précision photométrique de l'instrument ($< 1\%$). Il s'agit probablement là de l'une des principales causes d'incertitudes dans nos mesures. La quantification des incertitudes liées à ces effets est malheureusement délicate et pourrait faire l'objet d'une étude à part entière.

Echantillon	SWy-2	STx-1	Tuff volcanique	Gypse	PSOC 1532	PSOC 1468
Perte de masse à 300°C	7.5%	14.6%	2,3%	20.7%	< 4,8%	< 1%

TAB. 4.1: Teneur en eau des échantillons mesurée par perte de masse après chauffage à 300°C.

Etat d'hydratation J'ai mesuré la perte de masse des différents échantillons après chauffage à 300°C afin d'obtenir une estimation de leur teneur en eau. Approximativement 300 mg provenant de chaque échantillon ont été chauffés à 300°C pendant 10 heures. La masse de l'échantillon était mesurée avant et après chauffage avec une précision de 0,1 mg. Pour chaque type d'échantillon, j'ai vérifié que la perte de masse ne se prolongeait pas lors d'un chauffage de plus longue durée. La température de 300°C est certainement insuffisante pour extraire la totalité de l'eau des échantillons (Milliken et Mustard, 2005). Cependant, de plus fortes températures pourraient conduire à la déshydroxylation de certains échantillons engendrant des pertes de masse non associées à l'eau. De plus, les analyses thermiques des argiles de la Clay Mineral Society publiées par Guggenheim et Koster Van Groos (2001) montrent clairement qu'une majeure partie de l'eau est extraite dès 300°C dans le cas des smectites. Les valeurs que nous obtenons pour les smectites SWy-2 et STx-1 sont en bon accord avec celles de Guggenheim et Koster Van Groos (2001). Nous obtenons respectivement 7,5 et 14,6 % en masse d'eau pour les smectites SWy-2 et STx-1 alors que Guggenheim et Koster Van Groos (2001) obtiennent 7,5 et 13,3 %. R. Milliken avait quant à lui mesuré 6,5 % d'eau sur la smectite SWy-1 et 14,7 % sur la smectite STx-1 (communication personnelle). La valeur obtenue pour le gypse est proche de la valeur stœchiométrique (21 %). Le tableau 4.1 présente les résultats des mesures de teneur en eau de nos échantillons. Pour les deux échantillons de charbon, il est possible que la perte de masse lors du chauffage à 300°C soit en partie due à d'autres substances volatiles qu'à l'eau, produits par altération des hydrocarbures. Par conséquent, la teneur en eau reportée dans le tableau pour ces deux échantillons devrait être considérée comme une valeur maximale, correspondant au cas d'une décomposition de la matière organique négligeable.

Nous étudions ici l'effet sur les bandes d'absorption de l'eau de différents paramètres qui ne sont pas liés à la teneur en eau. Des variations non contrôlées de la teneur en eau des échantillons introduiraient donc une dispersion et un biais dans les relations obtenues entre force de bande et taille des particules ou albedo. Par exemple, des variations d'humidité relative dans le laboratoire entre les mesures de deux fractions de taille de grains du même échantillon pourraient engendrer des variations de force de bande non liées à la taille des grains. Il était donc nécessaire de s'assurer de la stabilité des teneurs en eau des échantillons durant les séries de mesure. Ainsi, suite à la mesure de chaque spectre, une partie de l'échantillon (300 mg) était prélevée et chauffée à 300°C pendant 20 minutes afin de mesurer sa perte de masse. Le tableau 4.2 présente la perte de masse relative (différence de masse avant et après chauffage

Taille des particules (μm)	< 25	25-50	50- 100	100- 200	200- 280	280- 400	400- 560	560- 800	800- 1120
SWy-2	5.2	4,8	4.9	5.2	5.4	5.2	-	-	-
PSOC 1532	3.7	3.6	3,4	3.7	3.7	3.6	-	-	-
Tuff	1,9	2.1	1.7	1.5	1.3	1,4	1.1	1.2	1,9

TAB. 4.2: Perte de masse relative (%) après chauffage à 300°C des différentes fractions de tailles de particules de trois échantillons.

rapportée à la masse avant chauffage) pour toutes les fractions de taille de particules des trois types d'échantillon utilisés dans cette partie de l'étude. Pour la montmorillonite SWy-2 et le charbon immature PSOC 1532, la perte de masse apparaît parfaitement semblable pour toutes les tailles de grains, indiquant qu'aucune variation significative de l'état d'hydratation n'avait eu lieu pendant les séries de mesure. Le cas du tuff volcanique est plus problématique car les valeurs de perte relative de masse montrent une plus large dispersion. Cependant, aucune tendance générale n'est visible et les mesures spectrales présentées dans la section résultats montrent une stabilité parfaite des bandes d'hydratation pour les grains de diamètre supérieur à 100 μm . Comme la teneur en eau de ce matériau est significativement plus faible que celle des deux précédents, nous attribuons cette dispersion aux incertitudes de notre méthode de mesure plutôt qu'à des variations réelles de l'état d'hydratation.

La figure 4.4 présente les pertes de masse relatives après chauffage des mélanges entre anthracite et montmorillonite et gypse en fonction des proportions massiques du minéral hydraté et du matériau sec. Superposées aux points de mesure, nous représentons les droites de meilleur ajustement. Les faibles valeurs de χ^2 associées à ces deux ajustements confirment que la teneur en eau des échantillons est proportionnelle au rapport de mélange entre matériau sec et hydraté. Malheureusement, la faible teneur en eau des mélanges tuff / anthracite (< 2%) ne permet pas une mesure précise de cette valeur pour ces échantillons. Néanmoins, toutes les mesures sur ces mélanges ont été réalisées la même journée et à température constante dans le laboratoire. Nous pouvons donc raisonnablement faire l'hypothèse que comme pour les autres séries de mélanges la teneur en eau est proportionnelle au rapport de mélange entre les deux composants.

Mesures spectrales Les spectres en réflectance ont été mesurés sur le spectrogoni-
diomètre du LPG (Brissaud *et al.*, 2004). Une description détaillée de l'instrument et des
procédures de mesure et d'étalonnage est proposée au chapitre 3, section 3. Toutes les me-
sures présentées dans cette partie couvrent la gamme spectrale : 1,0 – 4,2 μm qui inclut les
bandes à 1,9 et 3 μm et ont été acquises sous une configuration géométrique « standard » à
faible angle de phase : incidence = 0° et émergence = 30°. Le faisceau incident éclaire la tota-
lité de l'échantillon et l'aire observée par le détecteur est une ellipse de 2 × 2,3 cm. Comme

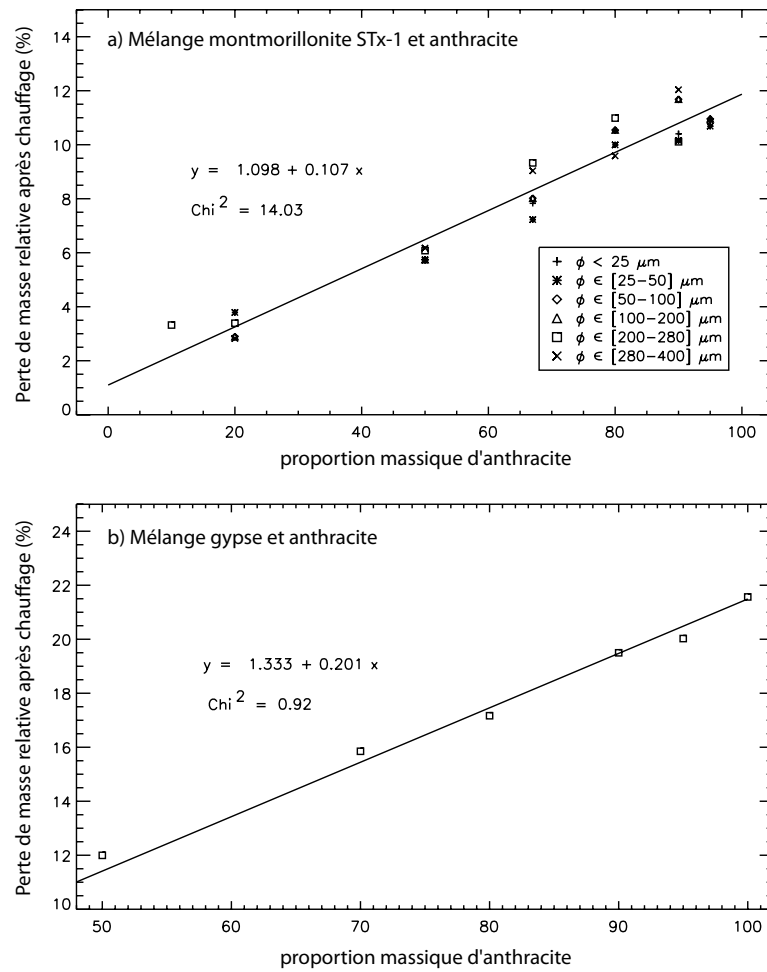


FIG. 4.4: Relations entre perte de masse par chauffage à 300°C et composition des échantillons pour les mélanges binaire smectite - anthracite (a) et gypse - anthracite (b). Les droites correspondent aux meilleurs ajustements réalisés sur les données expérimentales.

le porte échantillon est circulaire et de diamètre : 3 cm, nous considérons que la partie de l'échantillon vue par le détecteur est toujours représentative de sa composition globale. Toutes les mesures ont été effectuées sous conditions ambiantes dans un laboratoire équipé de l'air conditionné (température : $25 \pm 1^\circ\text{C}$). Nous avons utilisé un échantillonnage spectral de 0,02 nm, comparable à la majorité des spectromètres imageurs réalisant des mesures sur les surfaces planétaires. La calibration des spectres en réflectance est réalisée par division du spectre brut de l'échantillon par les spectres de matériaux de référence : Spectralon® (Labsphere Inc.) sur la gamme spectrale : 0,4 - 2,5 μm et Infragold® (Labsphere Inc.) sur la gamme spectrale : 2,5 - 4,8 μm . De plus amples explications sur la procédure de calibration sont fournies au chapitre 3, section 3 et dans la thèse de N. Bonnefoy (2001).

Modélisation du transfert radiatif

Modèle de transfert radiatif Nous utilisons le modèle de réflectance bidirectionnelle développé par Douté et Schmitt (1998) qui calcule le transfert radiatif de la lumière à travers un milieu granulaire dense. Ce modèle est présenté plus en détails au chapitre 3, section 2. Pour cette étude, nous calculons des spectres en réflectance sur la même gamme et avec le même échantillonnage spectral que pour les mesures expérimentales. Comme le modèle est construit sur les lois de l'optique géométrique, nous ne pouvons pas modéliser les très petites tailles de grains. La longueur d'onde la plus élevée utilisée dans le calcul des bandes d'hydratation étant $4\text{ }\mu\text{m}$, nous limitons la taille des particules à $10\text{ }\mu\text{m}$ au minimum afin de maintenir le paramètre : $x = \frac{\pi D}{\lambda}$ (où D est le diamètre des particules et λ la longueur d'onde) dans le domaine de validité de l'optique géométrique.

Constantes optiques Le modèle de transfert radiatif utilisé requiert les constantes optiques intrinsèques aux matériaux utilisés¹. La détermination des constantes optiques depuis les mesures en laboratoire est extrêmement délicate. Nous n'avons pas tenté de réaliser cette opération nous-mêmes mais avons utilisé les constantes optiques de la smectite SWy-1 publiées par Roush (2005)². Il propose une nouvelle méthode pour l'extraction des constantes optiques à partir de spectres en réflectance basée sur l'utilisation conjointe de la théorie de la diffusion et l'analyse de Kramers-Kronig³. L'amélioration principale apportée par cette méthode est la détermination d'un indice réel : $n(\lambda)$ dépendant de la longueur d'onde. Il s'agit là d'une avancée importante car l'indice réel présente toujours de larges variations dans le cas des absorptions intenses associées aux modes fondamentaux. Comme c'est le cas de la bande à $3\text{ }\mu\text{m}$, il est crucial d'utiliser des jeux de constantes optiques prenant en compte cet effet. Le minéral utilisé par Roush (2005), la smectite SWy-1, est pratiquement le même que l'une des smectites utilisées dans nos expériences : SWy-2. Ces deux smectites distribuées par la Clay Mineral Society ont la même origine et les mêmes propriétés chimico-physiques. La seule différence entre les deux lots d'échantillons est la date à laquelle ils ont été collectés. Afin de simuler numériquement les expériences physiques impliquant des mélanges entre smectite hydratée et anthracite, nous avons calculé un jeu de constantes optiques synthétiques destiné à simuler le spectre totalement plat et l'absorption très élevée pour toutes les tailles de particules (figure 4.9). Pour cela, nous avons fixé l'indice n et le coefficient d'absorption α à des valeurs constantes sur toute la gamme spectrale ($n = 2$ et $\alpha = 1300\text{ cm}^{-1}$). Un indice imaginaire : $k(\lambda)$ peut alors être calculé. Les valeurs fixes de n et α ont été choisies en accord avec les expériences et les discussions de Manickavasagam et Menguc (1993). Lors des expériences physiques, la smectite STx-1 a été utilisée. Cependant, les constantes optiques de cet échantillon ne sont pas disponibles sur la gamme spectrale étudiée. Nous comparons donc les expériences physiques

¹Voir le chapitre 2, section 2 pour une discussion des constantes optiques de l'eau.

²Les variations spatiales de l'indice imaginaire k ainsi obtenues sont représentées en compagnie de celles de l'eau liquide et de la glace cristalline au chapitre 2, section 2.

³Relations mathématiques reliant les indices réel et imaginaire de fonctions imaginaires.

avec des mélanges simulés en utilisant la smectite SWy-1 et le matériau sombre synthétique décrit auparavant. La principale différence entre les smectites STx-1 et SWy-1 en termes de spectroscopie est liée à la différence de leurs états d'hydratation (STx-1 étant plus hydratée que SWy-1, voir tableau 4.1). Cette différence nous empêchera de réaliser des comparaisons directes entre les valeurs absolues des critères spectraux dérivés d'expériences physiques ou de la modélisation numérique.

Objectif des comparaisons entre expériences et modélisation

Expériences physiques et modélisations numériques sont toutes deux employées dans cette étude. Cependant notre principal objectif n'est pas de réaliser des comparaisons directes entre les résultats obtenus de ces deux façons. En effet, les deux approches sont menées sur des échantillons qui diffèrent par leurs chimies, leurs textures et leurs teneurs en eau. Ces différences vont souvent empêcher la comparaison directe entre les valeurs absolues des critères spectraux obtenus à partir des spectres mesurés et calculés. Seules les tendances relatives entre les différents paramètres étudiés : taille des grains, albédo et critères spectraux peuvent être comparées. Par conséquent, nous n'avons jamais tenté d'ajuster les résultats d'expériences numériques sur les données des mesures physiques.

L'intérêt de comparer expériences et modélisations dans cette étude est d'obtenir des conclusions robustes appuyées par des mesures sur des échantillons réels en laboratoire et correctement prises en compte par la théorie physique du transfert radiatif. La complémentarité des deux approches renforce la robustesse des résultats. Les expériences de laboratoire offrent la preuve « de terrain » qui est souvent inaccessible sur les surfaces planétaires et représentent une partie de la complexité des sols naturels. Cependant, il est toujours délicat de contrôler parfaitement toutes les conditions expérimentales, notamment lorsque l'on travaille avec des espèces très volatiles comme l'eau. La modélisation physique des spectres en réflectance est basée sur des approximations qui ne sont valides que dans des cas idéaux. Par contre, les effets individuels de chaque paramètre sont beaucoup plus simples à distinguer et étudier séparément.

Définition des critères spectraux de force de bande

Nous calculons différents critères spectraux afin d'estimer la force des bandes d'absorption à 1,9 et 3 μm et de pouvoir ainsi comparer le comportement de ces bandes sous l'effet de variations d'albédo ou de taille des grains. Le plus courant de ces critères spectraux est la « Profondeur de Bande » (« Band Depth » en anglais) définie par Clark et Roush (1984) comme :

$$NBD(\lambda) = 1 - \frac{R(\lambda)}{R_c(\lambda)} = \frac{R_c(\lambda) - R(\lambda)}{R_c(\lambda)} \quad (4.1)$$

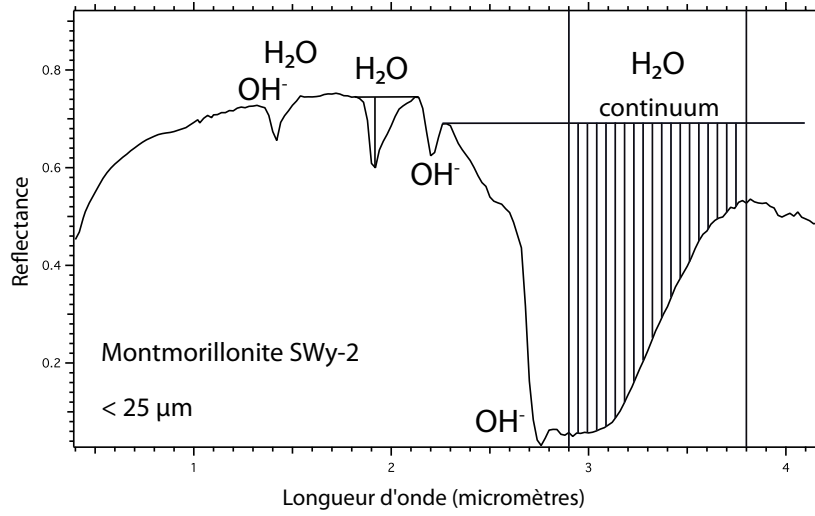


FIG. 4.5: Spectre en réflectance de la smectite SWy-2 mesuré en laboratoire. La figure montre les attributions des bandes d'absorption dues à H_2O et OH^- et illustre certains critères spectraux utilisés pour estimer la force des bandes à 1,9 et 3 μm .

où $R(\lambda)$ est la réflectance à la longueur d'onde λ (habituellement le maximum de l'absorption) et $R_c(\lambda)$ est la valeur du continuum défini au dessus de la bande d'absorption à la même longueur d'onde. Cette définition correspond en réalité à une « profondeur de bande normalisée » relativement au continuum. On se référera donc à ce critère spectral comme NBD pour « Normalized Band Depth ». Une autre définition de la « profondeur de bande » a été proposée par Morris *et al.* (1982). Il s'agit cette fois d'une simple différence de réflectance entre bande et continuum :

$$BD(\lambda) = R_c(\lambda) - R(\lambda) \quad (4.2)$$

Cette définition n'implique pas de normalisation. Ce critère sera donc appelé BD pour « Band Depth » dans le reste du manuscrit. La figure 4.5 présente une illustration du calcul des profondeurs des bandes à 1,9 et 3 μm . Profondeur de bande et profondeur de bande normalisée (BD et NBD) sont également calculées à différentes longueurs d'onde à l'intérieur de la large bande à 3 μm . Le maximum d'absorption de la bande à 3 μm est situé autour de 2,9 μm . Cependant, à cette longueur d'onde, la bande est souvent saturée sur nos échantillons. Nous calculons donc également des profondeurs de bande à 3,0, 3,2 et 3,4 μm .

Comme la bande d'absorption à 3 μm couvre une large gamme de longueurs d'onde, nous utilisons également des intégrations pour estimer la force de cette bande. Par exemple, la « profondeur de bande normalisée intégrée » (Integrated Normalized Band Depth, INBD) correspond à l'intégration discrète du critère « profondeur de bande normalisée » (Normalized Band Depth, NBD) pour chaque longueur d'onde sur une gamme spectrale prédéfinie. Nous faisons le choix d'intégrer la bande à 3 μm entre 2,9 et 3,8 μm , après l'absorption des ions hydroxyle autour de 2,75 μm . Sur l'autre aile de la bande, du côté des grandes longueurs

d'onde, $3,8 \mu\text{m}$ est la longueur d'onde à laquelle la réflectance est maximale sur la majorité de nos échantillons. Nous calculons également l'« aire intégrée de la bande » (Integrated Band Area, IBA) obtenue par intégration discrète de la différence entre continuum et spectre mesurée à chaque longueur d'onde (critère « BD »). Le critère IBA peut être normalisé par la valeur de réflectance dans le continuum pour obtenir l'« aire intégrée normalisée » (Normalized Integrated Band Area, NIBA).

Pour chacun de ces critères, il est nécessaire de définir un continuum au dessus de la bande d'absorption avant de déterminer sa force. Nous avons choisi de suivre la définition d'un continuum « plat » préconisée par Milliken et Mustard (2007a). Nous avons testé plusieurs valeurs pour ce continuum : maximum de réflectance entre 1 et $3 \mu\text{m}$ (Milliken et Mustard, 2007a), le dernier maximum local du continuum avant la bande à $3 \mu\text{m}$ (aux alentours de $2,3 \mu\text{m}$) ou d'autres points entre 1 et $2,3 \mu\text{m}$. Néanmoins, si les valeurs absolues des critères spectraux changent de quelques % selon la définition du continuum, nous obtenons toujours des résultats similaires en termes de tendances relatives générales. Par conséquent, nous ne présentons ici que des valeurs de critères spectraux calculés avec un continuum plat placé à la hauteur du dernier maximum local de réflectance autour de $2,3 \mu\text{m}$. Cette définition est explicitée de manière graphique sur la figure 4. Remarquons que l'absorption de l'eau est très faible mais non nulle à $2,3 \mu\text{m}$. Cela n'est pas problématique dans notre cas car cette absorption est toujours négligeable devant l'intensité de l'absorption autour de $3 \mu\text{m}$. Cependant, une définition du continuum utilisant la valeur à $2,15 \mu\text{m}$ pourrait être plus appropriée pour des échantillons moins riches en eau. La définition que nous avons adoptée limite le biais potentiel engendré par des variations de pente dans le continuum non liées à l'hydratation (Fischer et Pieters, 1993). Cette définition rend également les critères NIBA (Normalized Integrated Band Area) et INBD (Integrated Normalized Band Depth) similaires dans leur formulation. Les résultats pour le critère NIBA peuvent donc directement être comparés avec des valeurs INBD présentées par d'autres auteurs (Calvin, 1997; Jouglet *et al.*, 2007). Nous insistons cependant sur le fait qu'il n'existe pas de consensus général sur la définition et la nomenclature de ces critères. Il est donc nécessaire de soigneusement vérifier la formulation mathématique utilisée par chaque auteur avant de comparer les valeurs de ces critères.

Les critères spectraux précédemment définis sur les spectres en réflectance sont également calculés sur les spectres convertis de réflectance en absorbance apparente ($-\ln(R)$) et en albédo de diffusion simple (équation 11.6 de Hapke (1993)). Dans ce dernier cas, nous calculons également le critère « ESPAT » en utilisant la formule présentée par Milliken et Mustard (2007a).

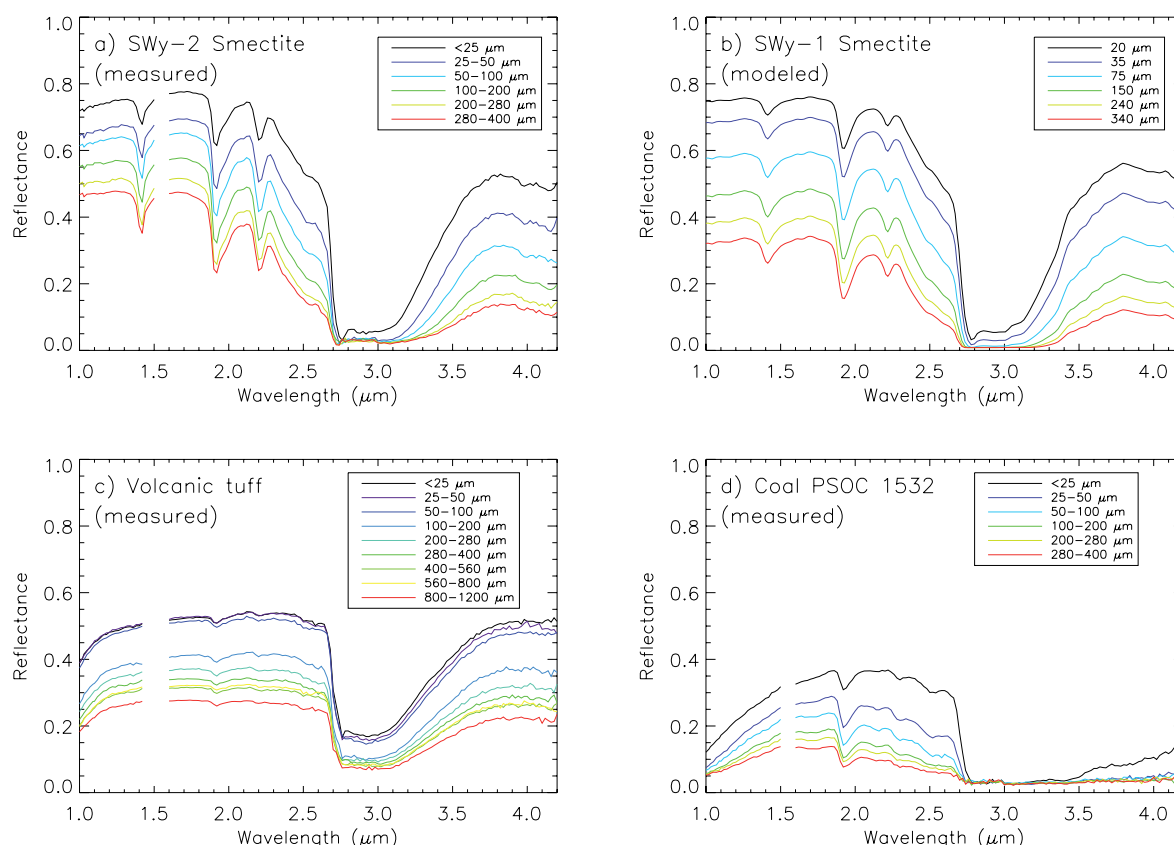


FIG. 4.6: Matériaux purs. Série de spectres proche infrarouge en réflectance pour quatre matériaux purs avec des tailles de particules variables. Spectres mesurés : a) Smectite SWy-2, c) Tuff volcanique, d) Charbon PSOC 1532. Spectres modélisés : Smectite SWy-1.

4.1.4 Résultats

Matériaux purs avec taille de particule variable

Spectres en réflectance Les spectres en réflectance des quatre matériaux utilisés dans cette partie de l'étude sont présentés en figure 4.6. Trois séries de spectres expérimentaux (smectite SWy-2, tuff volcanique et charbon PSOC 1532) ont été mesurées pour toutes les fractions de tailles de particules. Une série de spectres modélisés de la smectite SWy-1 est également présentée avec des tailles de particules correspondant à la taille moyenne des fractions de la smectite SWy-2 afin de permettre une comparaison directe. Ces quatre séries de spectres mesurés et modélisés montrent toutes l'effet classique d'augmentation du niveau de réflectance du continuum lorsque la taille des particules diminue. Notons que l'effet de la taille des particules sur le continuum semble plus important sur les spectres modélisés de la smectite SWy-1 (figure 4.6 b) que sur les spectres mesurés de la smectite SWy-2 (figure 4.6 a). Une hypothèse plausible pour expliquer cette différence est la nature d'agrégat des « particules » de la smectite SWy-2 qui mène à une taille de particules effective différente de celle obtenue par tamisage. La présence d'un fin revêtement de poussière sur les grains est également pos-

sible. L'évolution des spectres en réflectance du tuff volcanique avec la taille des particules (figure 4.6 c) montre un écart important entre les spectres des trois fractions les plus fines et le spectre de la fraction : 100-200 μm . De plus, les différences entre les spectres des trois fractions les plus fines sont minimales. Ceci contraste fortement avec l'évolution mesurée et modélisée des spectres de smectite (figure 4.6 a et 4.6 b). Nous attribuons cet effet au revêtement de fine poussière présent sur les grains des fractions les plus fines révélé à la loupe binoculaire (figure 4.2). L'évolution des spectres est en bon accord avec les observations microscopiques qui indiquaient que les trois fractions les plus fines étaient beaucoup plus contaminées que les autres. Il semble que le manteau de poussière en question contrôle le comportement optique de ces trois échantillons. Aux longueurs d'onde plus courtes que 2,7 μm , les variations relatives de la réflectance en fonction de la taille des particules sont particulièrement importantes pour le charbon PSOC 1532 (figure 4.6 d). La forte absorption aux longueurs d'onde supérieures à 2,7 μm est totalement saturée pour toutes les fractions exceptée la plus fine. Cependant, nous n'utilisons pas cette « bande à 3 μm » dans notre étude car les modes C-H des hydrocarbures présents dans ce charbon immature sont certainement les contributeurs majeurs à cette bande, masquant l'absorption due à l'eau. Nous n'étudions donc que la bande d'hydratation à 1,9 μm sur ce matériau.

Effets quantitatifs de la taille des particules sur les bandes d'hydratation

Bande d'hydratation à 3 μm La figure 4.7 présente l'effet quantitatif des variations de la taille des grains sur la bande à 3 μm dont la force est estimée par les critères spectraux définis dans la section correspondante. Les profondeurs de bande normalisées (NBD) calculées à 3,0 et 3,2 μm à partir des spectres en réflectance des trois matériaux étudiés montrent des évolutions très similaires en fonction de la taille des grains (figure 4.7 a). NBD est quasiment constant pour les tailles de grains les plus élevées mais décroît fortement en suivant la taille des grains pour les fractions les plus fines (< 50-100 μm). Dans le cas des smectites (modélisée : SWy-1 et mesurée : SWy-2), cette évolution dénote la désaturation de la bande à 3 μm en dessous d'un certain seuil de taille de grains (figure 4.6). Ce seuil de taille de particule dépend de la longueur d'onde à laquelle on calcule NBD. Cependant, même lorsque la bande à 3 μm n'est jamais saturée pour les fractions les plus larges (cas du tuff volcanique) la même évolution des critères NBD à 3,0 et 3,2 μm est observée : pas de variations significatives pour les tailles de particules supérieures à 150 μm mais une diminution nette en dessous de 100 μm . Dans ce cas, ce comportement n'est pas attribuable à un effet de saturation de la bande mais plutôt à un changement des évolutions relatives de la réflectance dans le continuum et dans la bande d'absorption. Cela correspond à la transition entre les domaines dominés par la diffusion surfacique et volumique. Nous notons à nouveau une différence significative entre les trois fractions les plus fines et la fraction : 100-200 μm . Cette discontinuité préalablement révélée sur les spectres en réflectance (figure 4.6) est due à l'effet de revêtement des grains par

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

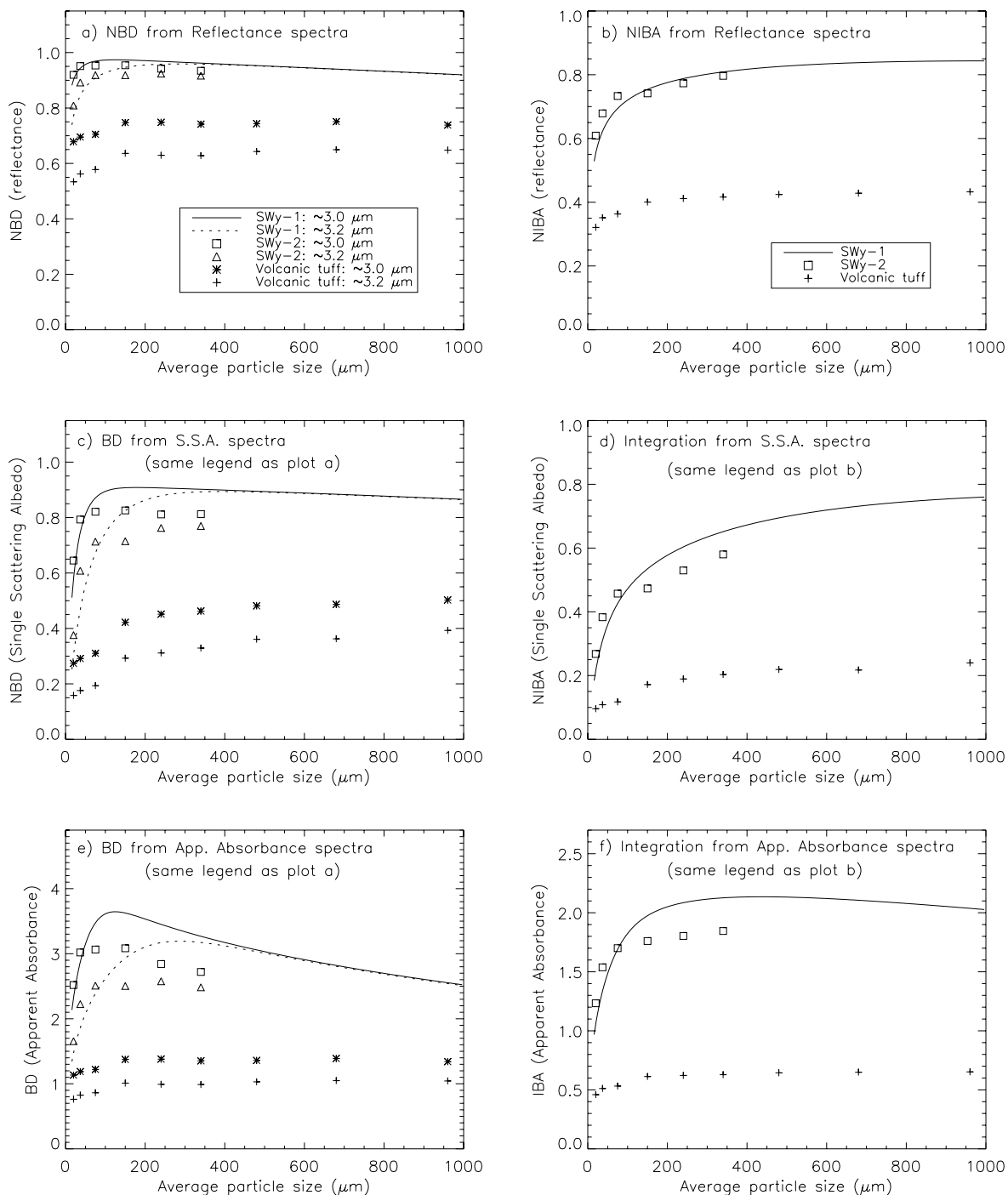


FIG. 4.7: Matériaux purs. Evolution de la force de la bande à $3 \mu\text{m}$ en fonction de la taille des particules du matériau. Sur chaque graphique, la force de bande est estimée grâce à un critère spectral différent. Voir section correspondante pour les définitions des critères.

une fine poussière qui est prédominant sur les fractions les plus fines. Cependant, la variation de la taille des grains conserve un effet perceptible.

L'aire intégrée et normalisée (NIBA) calculée à partir des spectres en réflectance (figure 4.7 b) présente une évolution globalement similaire à celle de NBD bien que sa sensibilité aux très faibles tailles de particules soit accentuée et s'étende à des grains de diamètre plus élevé. Un bon accord est observé entre résultats expérimentaux pour la smectite SWy-2 et résultats de modélisation pour la smectite SWy-1 sur la gamme de tailles de grains sur laquelle les deux méthodes ont pu être appliquées. Remarquons qu'aucune mise à l'échelle n'a été réalisée. L'accord observé quant aux valeurs absolues des critères spectraux dans les expériences et les modélisations démontre l'état d'hydratation semblable des deux matériaux lors des mesures. Au premier ordre, NIBA calculé sur les spectres en réflectance du tuff volcanique et des smectites présente une relation à la taille des grains assez semblable. Les désaccords mineurs sur les plus petites tailles de grains sont attribués à l'effet du revêtement des fractions les plus fines du tuff volcanique par la fine poussière déjà évoqué à maintes reprises.

Nous avons calculé les mêmes critères spectraux, NBD et NIBA, après conversion des spectres en réflectance en absorbance apparente et albédo de diffusion simple. Comme on peut le voir sur les figures 4.7 c et 4.7 d, la conversion en albédo de diffusion simple ne modifie pas la forme générale de la relation entre bande à $3\ \mu\text{m}$ et taille des particules mais augmente considérablement (par des facteurs allant de 2 à 4) l'influence de la taille des particules sur le critère NIBA et sur le critère NBD pour les fractions les plus fines. En outre, des variations significatives des critères NBD et NIBA s'étendent désormais aux particules moyennes et larges dans le cas de bandes à $3\ \mu\text{m}$ non saturées (tuff volcanique) alors que sur cette gamme, ces critères sont insensibles à la taille des particules lorsqu'ils sont calculés depuis les spectres en réflectance. Par exemple, dans le cas du tuff volcanique, la hausse relative du critère NIBA entre les fractions $[100-200\ \mu\text{m}]$ et $[800-1120\ \mu\text{m}]$ est de 7% quand NIBA est calculé à partir de spectres en réflectance mais de 30% quand NIBA est calculé à partir de spectres convertis en albédo de diffusion simple. La conversion en albédo de diffusion simple n'est donc en aucun cas une solution pour limiter l'effet de la taille des grains. Lorsque les spectres sont convertis en absorbance apparente, les relations entre les critères d'estimation de la force de la bande à $3\ \mu\text{m}$ et la taille des grains se trouvent modifiées pour les fractions les plus fines (figures 4.7 e et 4.7 f). Pour les bandes à $3\ \mu\text{m}$ saturées (smectites, mesure et modèle), les critères NBD calculés à 3,0 et 3,2 μm présentent un maximum à une taille de grains particulière et décroissent notablement au dessus de cette taille. Le critère IBA, bien que très sensible à la taille des particules les plus fines ($< 200\ \mu\text{m}$), ne présente que des variations limitées aux plus grandes tailles de grains. Les comportements observés avec le tuff volcanique sont très différents. Les variations relatives des critères NBD et IBA pour ce matériau sont très similaires à celle obtenues à partir des spectres en réflectance (figure 4.7 a et 4.7 b). Cette différence entre le cas des smectites et du tuff est liée à la différence de teneur en eau entre ces deux matériaux qui engendre une forte différence de niveau de réflectance dans la bande à $3\ \mu\text{m}$. La conversion en absorbance apparente n'a d'effet que sur les faibles valeurs de réflectance

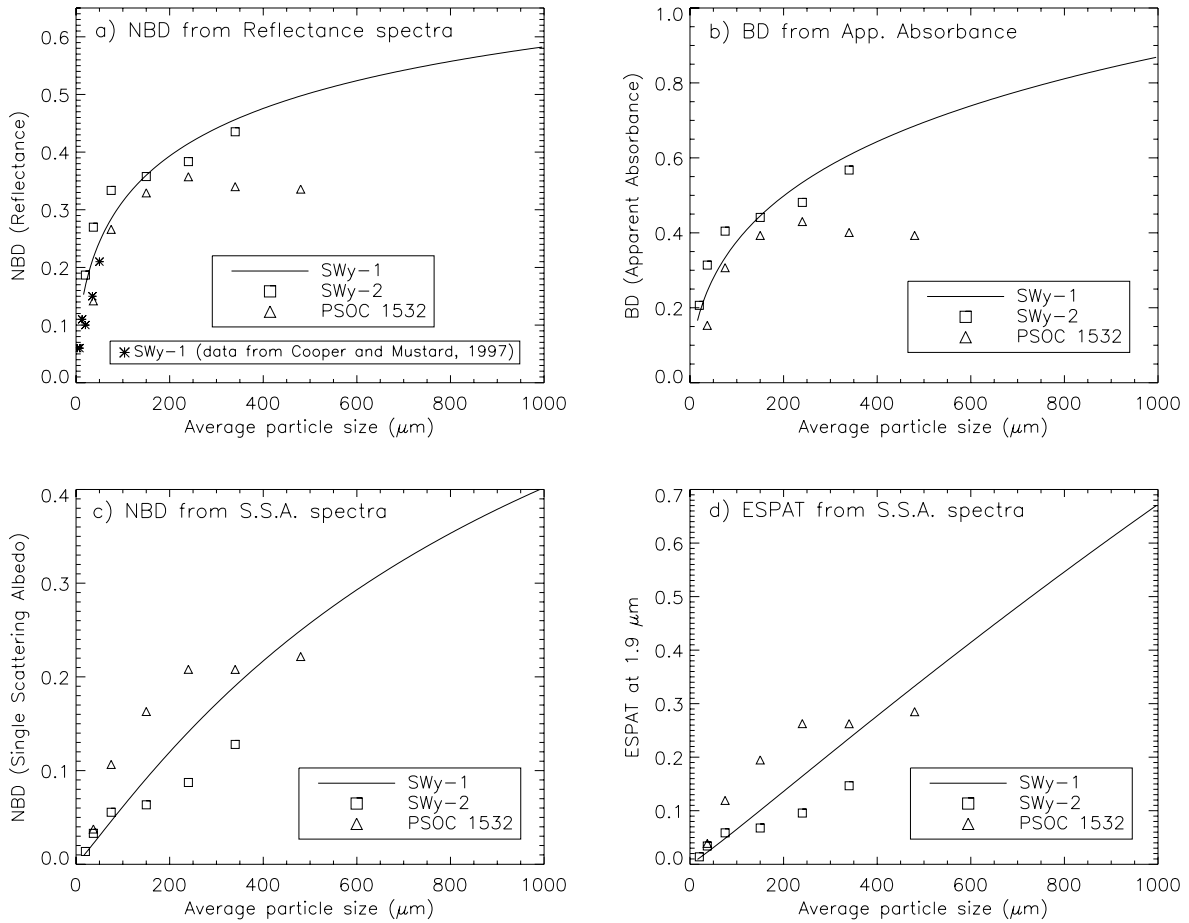


FIG. 4.8: Matériaux purs. Evolution de la force de la bande à 1,9 μm en fonction de la taille des particules du matériau. Sur chaque graphique, la force de bande est estimée grâce à un critère spectral différent. Voir section correspondante pour les définitions des critères.

(bandes proches de la saturation ou matériaux à faible albédo) mais n'a que peu d'effet sur les bandes d'hydratation qui sont loin de la saturation (bande à 1,9 μm , voir paragraphe suivant).

Bande d'hydratation à 1,9 μm Les évolutions de la force de la bande à 1,9 μm en fonction de la taille des grains, estimée par différents critères spectraux, sont présentées en figure 4.8. Les critères utilisant l'intégration discrète ont également été calculés et comparés aux critères BD et NBD. Néanmoins, dans le cas de la bande à 1,9 μm , les critères utilisant l'intégration présentent des évolutions similaires en tous points aux critères calculés au maximum de l'absorption dans la bande, contrairement au cas de la bande à 3 μm . Nous ne représentons donc que les résultats obtenus avec le critère « profondeur de bande normalisée » (NBD) qui est le critère le plus couramment employé pour caractériser les variations de cette bande sur les surfaces planétaires. La bande à 1,9 μm étant trop faible sur les spectres du tuff volcanique pour pouvoir être correctement étudiée, nous concentrons cette partie de l'étude sur les smectites SWy-1 et SWy-2 (respectivement modélisée et mesurée) et le charbon PSOC 1532. Lorsqu'il est calculé à partir des spectres en réflectance, NBD à 1,9 μm présente

une très forte dépendance à la taille des particules (figure 4.8 a). Pour la smectite SWy-2, nous mesurons une augmentation d'un facteur 2,5 entre les fractions $< 25 \mu\text{m}$ et $280\text{-}400 \mu\text{m}$. Comme dans le cas de la bande à $3 \mu\text{m}$, nous obtenons un bon accord entre résultats expérimentaux (SWy-2) et simulation (SWy-1).

Cooper et Mustard (1999) ont également mesuré NBD à $1,9 \mu\text{m}$ sur les spectres en laboratoire d'une smectite SWy-1 pour de très fines particules ($2,5 - 50 \mu\text{m}$). Ces données montrent une diminution très rapide de NBD avec la taille des particules en bon accord avec nos propres mesures. Ces deux jeux de données démontrent l'extrême sensibilité de la bande à $1,9 \mu\text{m}$ à la taille des particules et par conséquent l'importance cruciale de la texture des surfaces sur la limite de détection de cette bande en télédétection des surfaces planétaires. Pour le charbon PSOC 1532, l'évolution de NBD à $1,9 \mu\text{m}$ apparaît similaire à celles des smectites pour les fractions les plus fines mais devient très différente pour des particules $> 200 \mu\text{m}$. NBD plafonne alors dans le cas du charbon alors qu'il continue à augmenter pour les smectites. La différence principale entre smectites et charbon tient à la valeur de réflectance moyenne du continuum : faible pour le charbon PSOC 1532 et élevée pour les smectites (figures 4.6 a et 4.6 d). Pour cette raison, la transition entre diffusion volumique et diffusion surfacique a lieu à plus faible taille de particules pour le charbon que pour la smectite.

La conversion en absorbance apparente ne change pas la relation entre force de bande et taille de grains. La même conclusion avait déjà été tirée de l'étude de la bande à $3 \mu\text{m}$ pour le tuff volcanique. La conversion en absorbance apparente n'a un effet notable que si la bande est proche de la saturation. La conversion en albédo de diffusion simple entraîne de plus larges variations relatives du critère NBD (figure 4.8 c). Le critère ESPAT montre le même comportement que NBD. La conversion en albédo de diffusion simple détériore également considérablement le bon accord entre expériences et modélisation. Ce problème est lié à la très forte non-linéarité de cette conversion aux faibles valeurs de réflectance qui engendre des incertitudes qui se propagent et s'amplifient lors du calcul de critères spectraux à partir de spectres en albédo de diffusion simple (voir figure 4.8 et la discussion par Milliken et Mustard (2005)).

Mélanges entre matériaux hydratés et matériaux sombres avec taille des particules variable.

Spectres en réflectance Cinq séries de spectres en réflectance de mélanges granulaires entre la smectite STx-1 (taille de particules $< 25 \mu\text{m}$) et un matériau sombre et relativement sec (anthracite) ont été mesurées dans cette étude afin d'étudier l'effet des mélanges et de l'albédo sur les bandes à $1,9$ et $3 \mu\text{m}$. Chaque série correspond à une différente fraction de taille de grains d'anthracite mélangés en proportions variables avec la smectite (figure 4.3). Les spectres de tous les composants purs ont également été mesurés avant mélange. Les séries avec les grains d'anthracite les plus fins et les plus larges (respectivement moins de $25 \mu\text{m}$ et $[200\text{-}280 \mu\text{m}]$) ainsi qu'une taille de grains intermédiaire ($50\text{-}100 \mu\text{m}$) sont présentées sur la

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

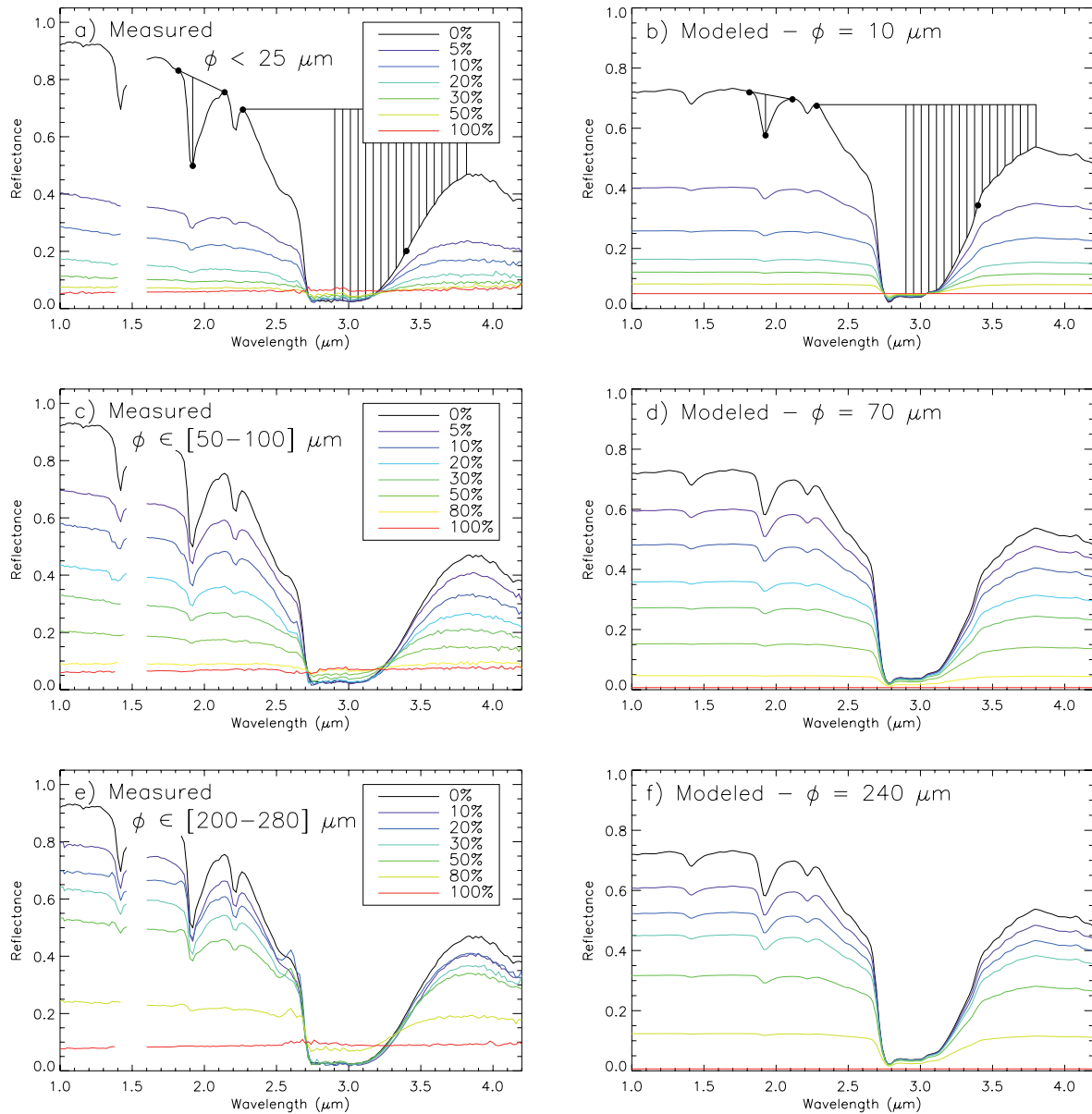


FIG. 4.9: Séries de spectres proche infrarouge de mélanges granulaires entre une poudre de smectite et un matériau très sombre. Colonne de gauche : mesures avec la smectite STx-1 comme matériau clair et hydraté et l'anthracite comme matériau sec et sombre. Colonne de droite : modélisation avec les constantes optiques de la smectite SWy-1 et d'un matériau sombre synthétique. Chaque ligne correspond à une taille des particules du matériau sombre différente. Les proportions de matériau sombre dans les mélanges sont exprimées en pourcentage massique.

figure 4.9, associées aux séries de spectres modélisés correspondantes. Les deux autres séries de spectres mesurés avec des tailles de grains d'anthracite intermédiaires (25-50 et 100-280 μm), non présentées ici, ainsi que les spectres modélisés montrent des effets similaires : forte diminution de la réflectance dans le continuum et des profondeurs de bande en fonction de la proportion d'anthracite dans le mélange. Ce comportement apparaît très dépendant de la

taille des grains d'anhracite. Avec la fraction d'anhracite la plus fine, la réflectance diminue de façon drastique dès les premiers ajouts de cette poudre. Lorsqu'on augmente la taille des particules, de plus grandes proportions de poudre d'anhracite deviennent nécessaires pour faire diminuer la réflectance des mélanges d'une façon similaire. Des comportements similaires sont attendus pour les profondeurs de bande. Les valeurs absolues de réflectance du matériau sombre montrent un désaccord conséquent entre expériences et modélisations. Dans le cas des spectres mesurés, l'anhracite pure montre des valeurs de réflectance relativement élevées qui ont tendance à augmenter en fonction de la longueur d'onde et de la taille des grains (réflectance $> 10\%$ à $4\text{ }\mu\text{m}$ pour les particules les plus larges). Ces effets ne sont pas reproduits par la modélisation du transfert radiatif qui utilise des valeurs de n et α constantes. Nous avons tenté de faire tourner le modèle en utilisant différentes valeurs des constantes optiques mais les spectres mesurés apparaissent impossibles à reproduire. Une hypothèse plausible pour expliquer le comportement de la réflectance de l'anhracite dans les spectres mesurés est une orientation partielle des particules de charbon pendant la préparation de la surface de l'échantillon. Cet effet d'orientation engendrerait un faible taux de réflexion spéculaire sur les surfaces lisses des particules qui pourrait expliquer les valeurs étonnamment élevées de réflectance impossibles à reproduire avec le modèle.

Effet quantitatif des mélanges sur les bandes d'hydratation.

Bande d'hydratation à $3\text{ }\mu\text{m}$ La figure 10 présente les évolutions de la profondeur de bande normalisée (NBD) à $3,4\text{ }\mu\text{m}$ (l'absorption étant totalement saturée à $3,0$ et $3,2\text{ }\mu\text{m}$), l'aire de la bande intégrée (IBA) et l'aire de la bande intégrée et normalisée (NIBA) calculées à partir des spectres en réflectance en fonction de la proportion d'anhracite pour les cinq séries expérimentales de mélanges (figure 4.10 a,c,e) et les séries correspondantes de spectres modélisés (figure 4.10 b,d,f). La taille moyenne des fraction de particules est utilisée dans le modèle (valeurs arrondies) à l'exception de la fraction la plus fine pour laquelle nous réalisons deux modélisations avec des diamètres de particules de 10 et $20\text{ }\mu\text{m}$. La teneur en eau de ces mélanges est proportionnelle à leur teneur en smectite. Cela a été vérifié en mesurant les pertes de masse après chauffage à 300°C pour tous les mélanges préparés. La relation quantitative entre composition des échantillons et teneur en eau est présentée en figure 4.4. Les courbes de la figure 4.10 montrent clairement que pour une proportion de matériau sombre donnée, la force de la bande à $3\text{ }\mu\text{m}$ dépend fortement de la taille des particules du matériau sombre introduit dans le mélange. La normalisation des valeurs du critère IBA par la valeur de réflectance dans le continuum change la forme de cette dépendance mais ne la réduit en aucun cas (figure 4.10 e,f).

L'accord entre résultats des expériences physiques et de la modélisation numérique est globalement correct. Les variations relatives des différents critères d'estimation des forces de bande sont correctement reproduites même si des différences mineures dans la forme des relations

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

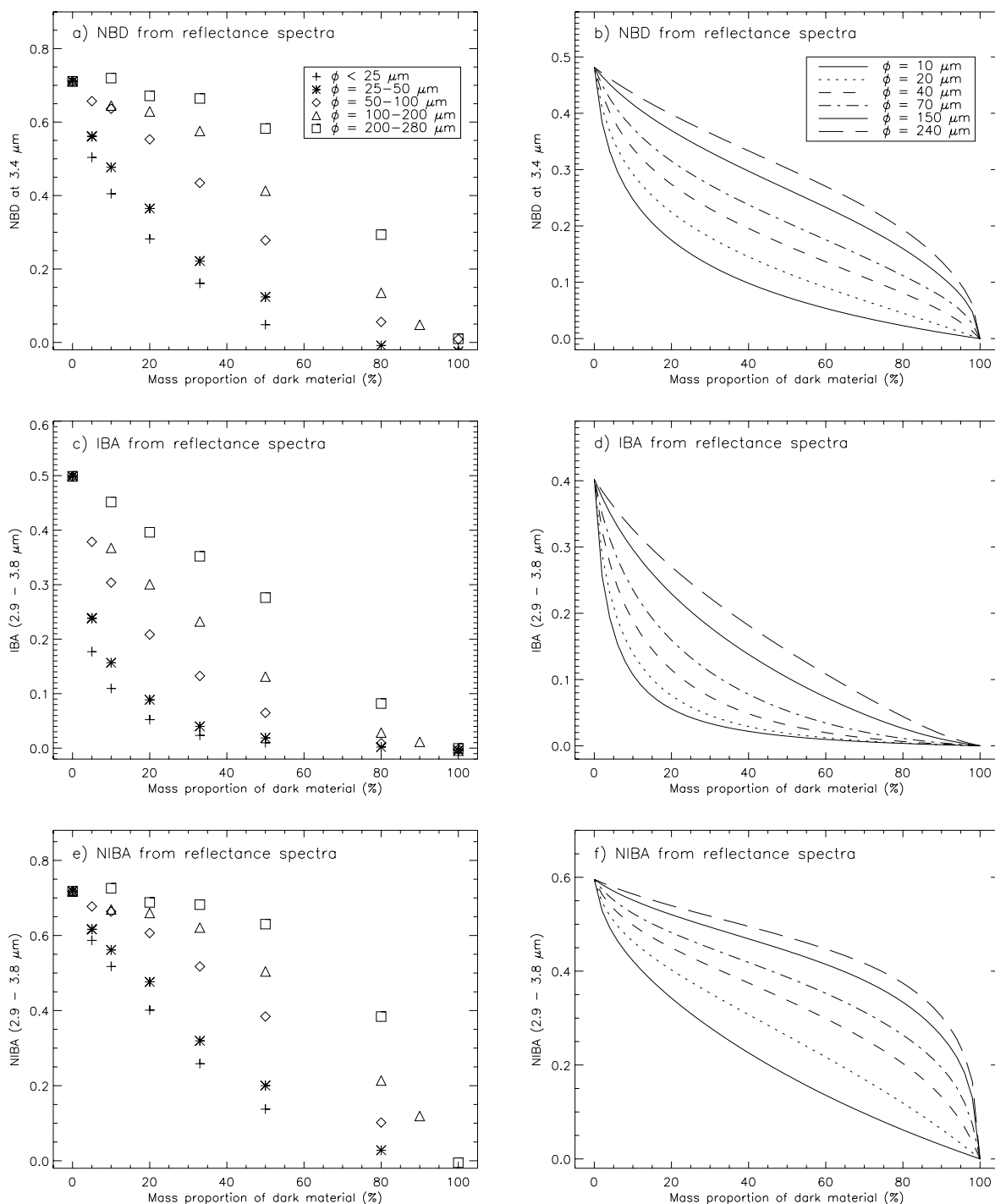


FIG. 4.10: Mélanges granulaires. Evolution de la force de bande à $3 \mu\text{m}$ en fonction de la proportion en matériau sombre pour différentes tailles de particules. Tous les critères spectraux sont calculés à partir des spectres en réflectance. A gauche : résultats expérimentaux. A droite : modélisation numérique.

entre force de bande et proportion d'anthracite sont observées. Cependant, il faut se souvenir que différents matériaux sont utilisés pour les mesures et les modélisations. D'autre part, les fonctions de phase des matériaux sont supposées isotropes dans le modèle alors qu'elles ne le sont certainement pas en réalité. Il n'est donc pas surprenant de constater quelques incohérences qui ne contredisent pas le bon accord observé dans les comportements généraux.

Nous avons testé d'autres critères spectraux dans l'espoir de trouver une meilleure corrélation entre teneur en eau et force de la bande d'hydratation. Cependant, les effets importants de la taille des grains du matériau sombre sont évidents pour tous les critères testés, qu'ils soient calculés à partir de spectres en réflectance, en absorbance apparente ou en albédo de diffusion simple (figures 4.10, 4.11, 4.12). Les critères ESPAT (figure 4.12 e,f) et NBD calculés à partir des spectres en albédo de diffusion simple (figure 4.11 a,b) montrent des relations plus complexes à la composition de l'échantillon. Un problème concernant ces critères est le fort désaccord qui apparaît entre mesures et modélisation dès lors que les spectres sont convertis en albédo de diffusion simple alors que l'accord était bon en réflectance ou en absorbance apparente. Ce problème, lié à la non linéarité de la conversion en albédo de diffusion simple, a déjà été mentionné à propos des effets de la taille des grains.

Comme une corrélation globale et positive entre force de la bande à $3\ \mu\text{m}$ et albédo visible et proche infrarouge de la surface martienne a été mise en évidence par plusieurs auteurs, nous recherchons l'origine de ce comportement en utilisant notre jeu de données expérimental. Les figures 4.13, 4.14 et 4.15 présentent les relations entre les différents critères spectraux précédemment utilisés et le niveau de réflectance dans le continuum avant la bande, à $2,26\ \mu\text{m}$ (figure 4.5). Pour les valeurs de réflectance supérieures à 0,1, nous observons toujours une dispersion plus faible en fonction de la taille des grains que lorsque les mêmes critères spectraux étaient reportés en fonction de la teneur en eau. Cependant, la dispersion est généralement maximale quand la réflectance diminue en dessous de 0,05. Ce changement majeur de comportement est lié à la dépendance complexe de l'albédo de l'échantillon à la fois à la taille des particules du matériau sombre et à sa concentration dans le mélange. La propriété la plus remarquable qui émerge de ces résultats est la très forte corrélation linéaire (voir les faibles valeurs de χ^2 sur la figure 4.13 c) entre le critère IBA calculé à partir des spectres en réflectance et le niveau de réflectance dans le continuum, indépendamment de la taille des particules (figure 4.13 c). Ce comportement doit être comparé à la dispersion extrême que montre ce même critère pour des tailles de particules de matériau sombre différentes mais des teneurs en eau identiques (figure 4.10 c,d). IBA calculé à partir des spectres modélisés présente également une relation très linéaire à la réflectance dans le continuum même si une légère courbature et une dépendance à la taille des grains les plus fins peuvent être observées pour les valeurs de réflectance les plus faibles (figure 4.13 d).

Ces séries de mesures montrent que la valeur de réflectance du continuum apparaît comme le seul paramètre qui contrôle l'aire intégrée de la bande à $3\ \mu\text{m}$. Malgré cette forte corrélation linéaire, la normalisation par la valeur de réflectance du continuum qui aboutit au critère

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

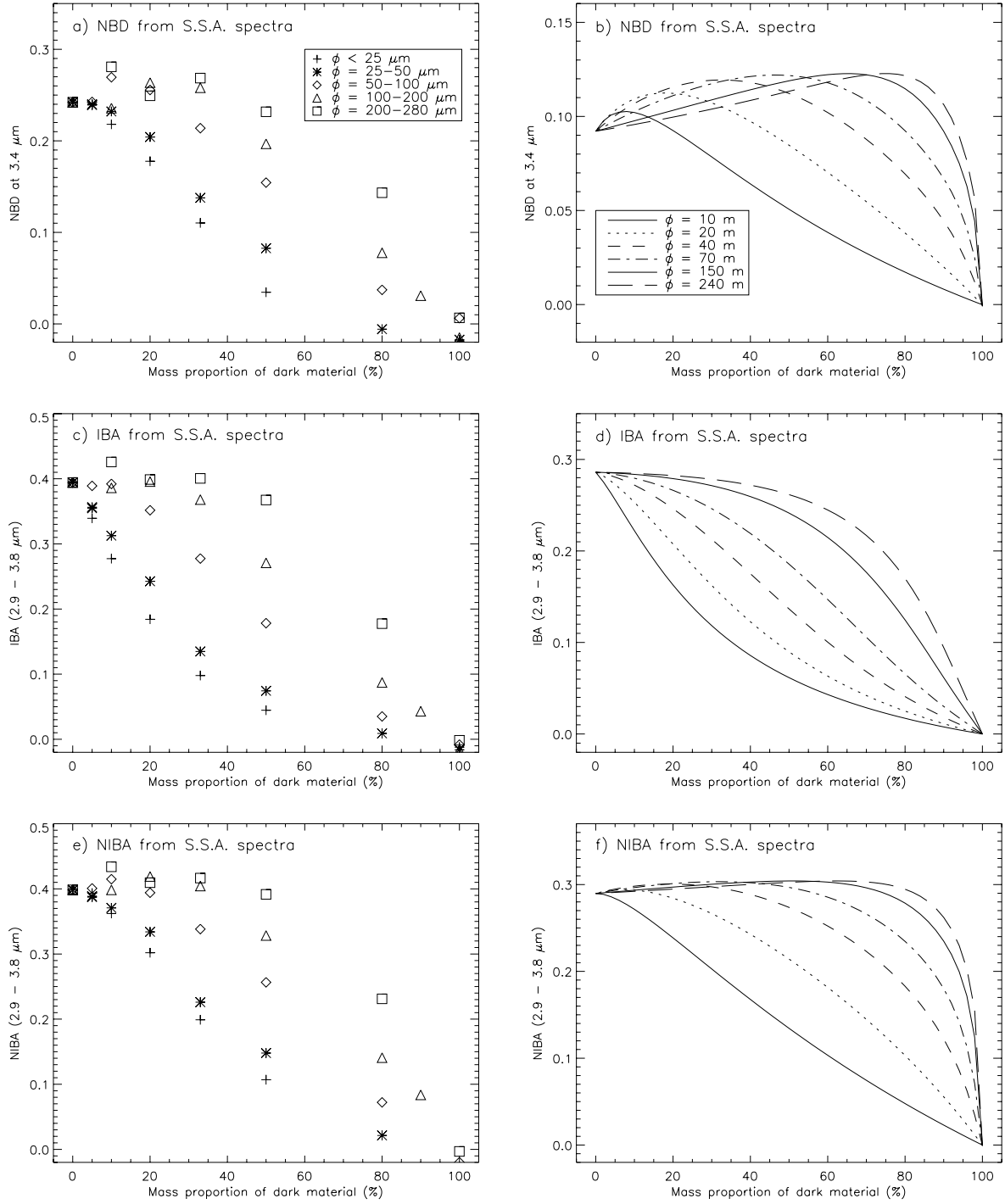


FIG. 4.11: Même légende que la figure 10 mais les critères spectraux sont calculés à partir de spectres convertis en albédo de diffusion simple.

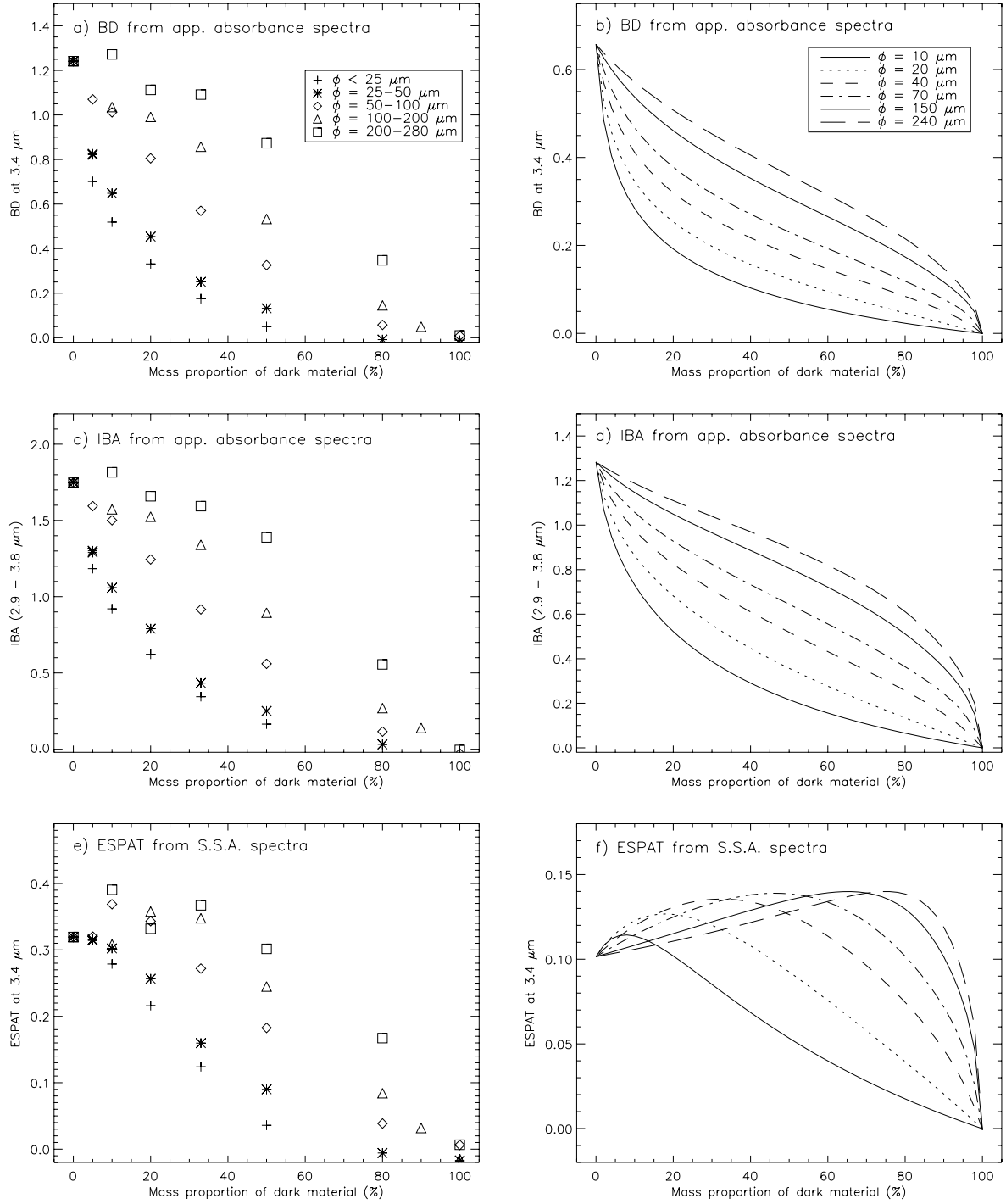


FIG. 4.12: Même légende que la figure 10 mais les critères spectraux sont calculés à partir de spectres convertis en absorbance apparente.

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

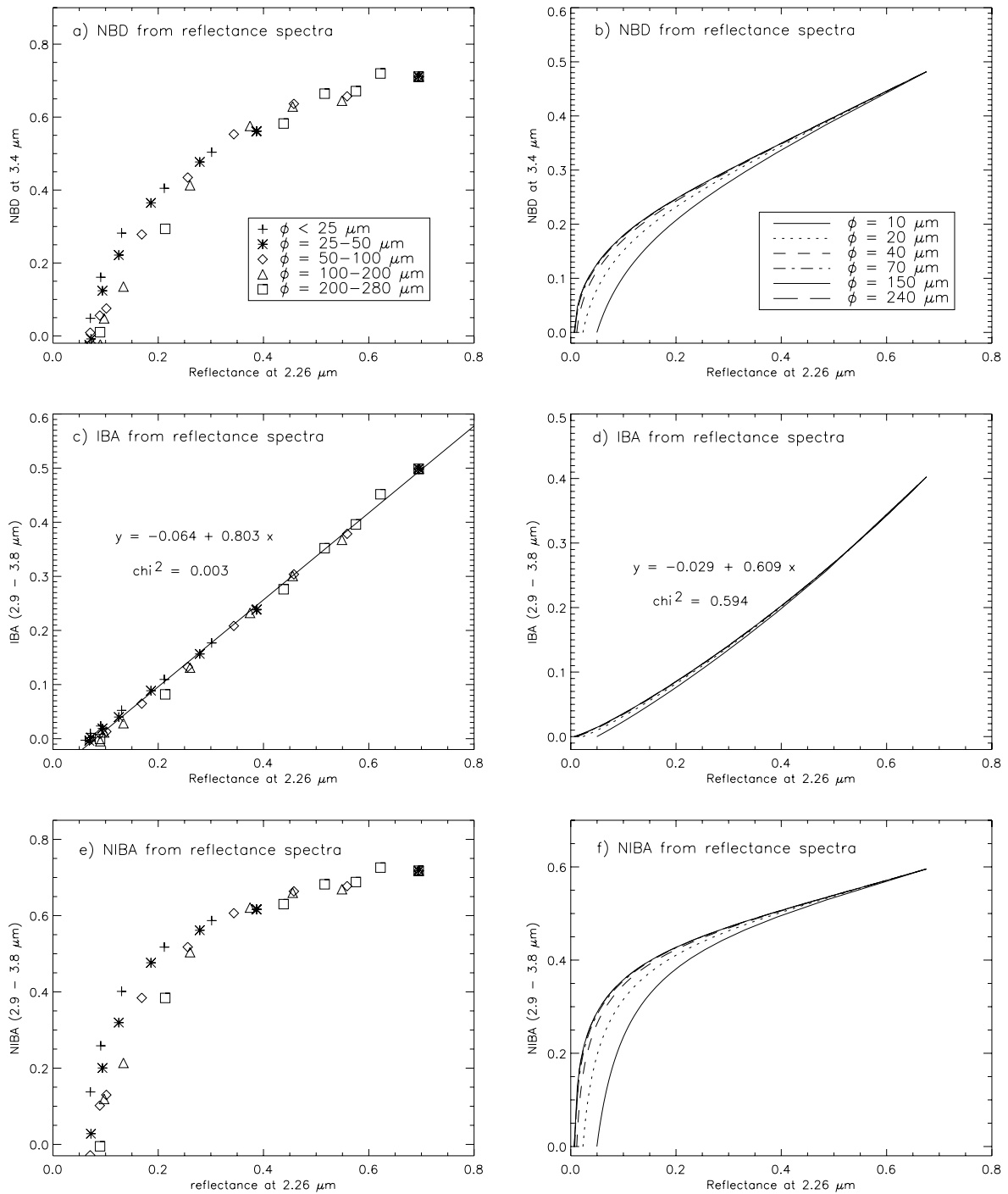


FIG. 4.13: Mélanges granulaires. Evolution de la force de bande à $3 \mu\text{m}$ estimée par divers critères spectraux en fonction du niveau de réflectance dans le continuum (à $2,26 \mu\text{m}$) pour différentes tailles de particules du composant sombre. Tous les critères sont calculés sur des spectres en réflectance. Colonne de gauche : résultats expérimentaux. Colonne de droite : modélisation du transfert radiatif.

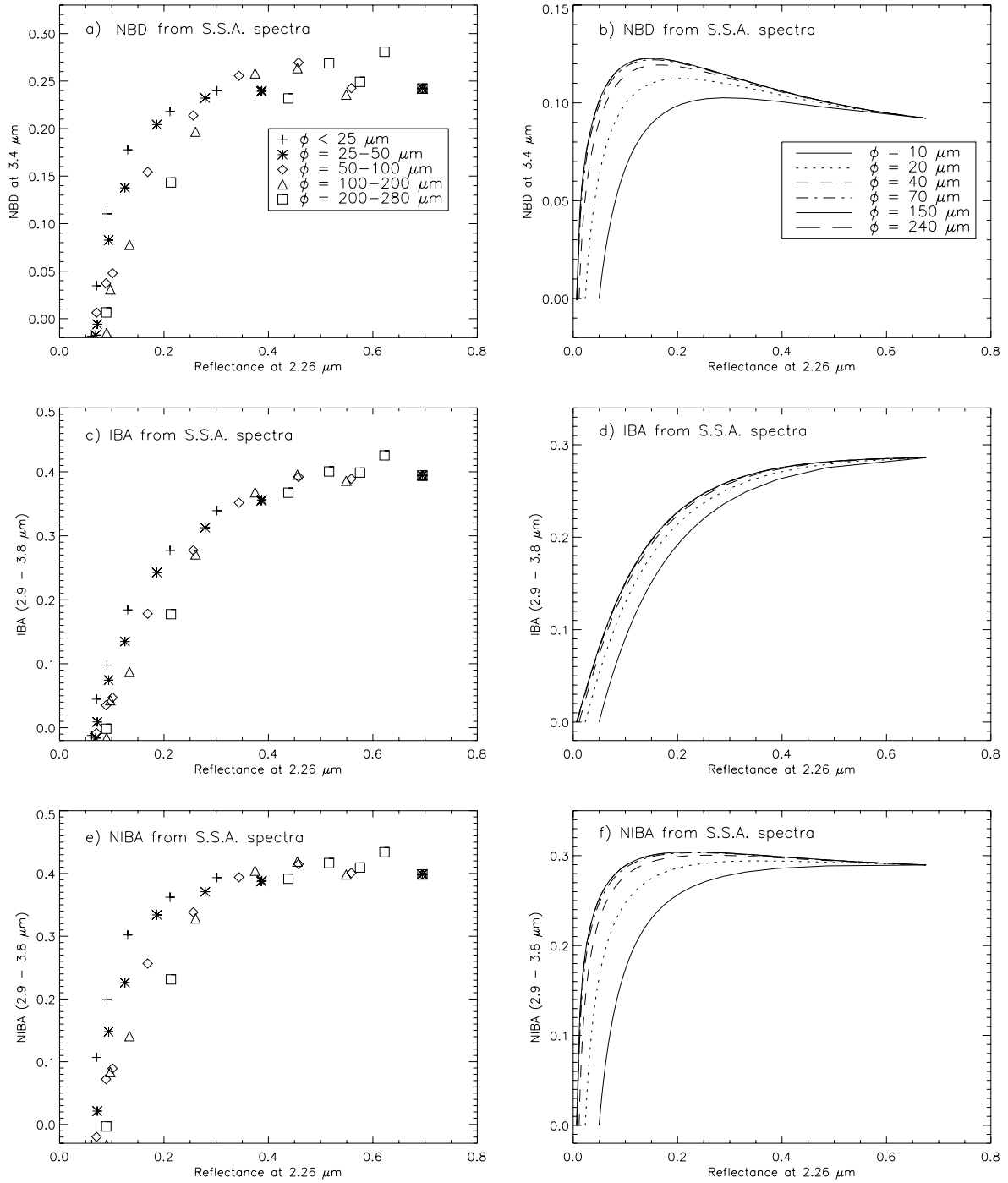


FIG. 4.14: Même légende que la figure 13 mais les critères spectraux sont calculés depuis des spectres convertis en albédo de diffusion simple.

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

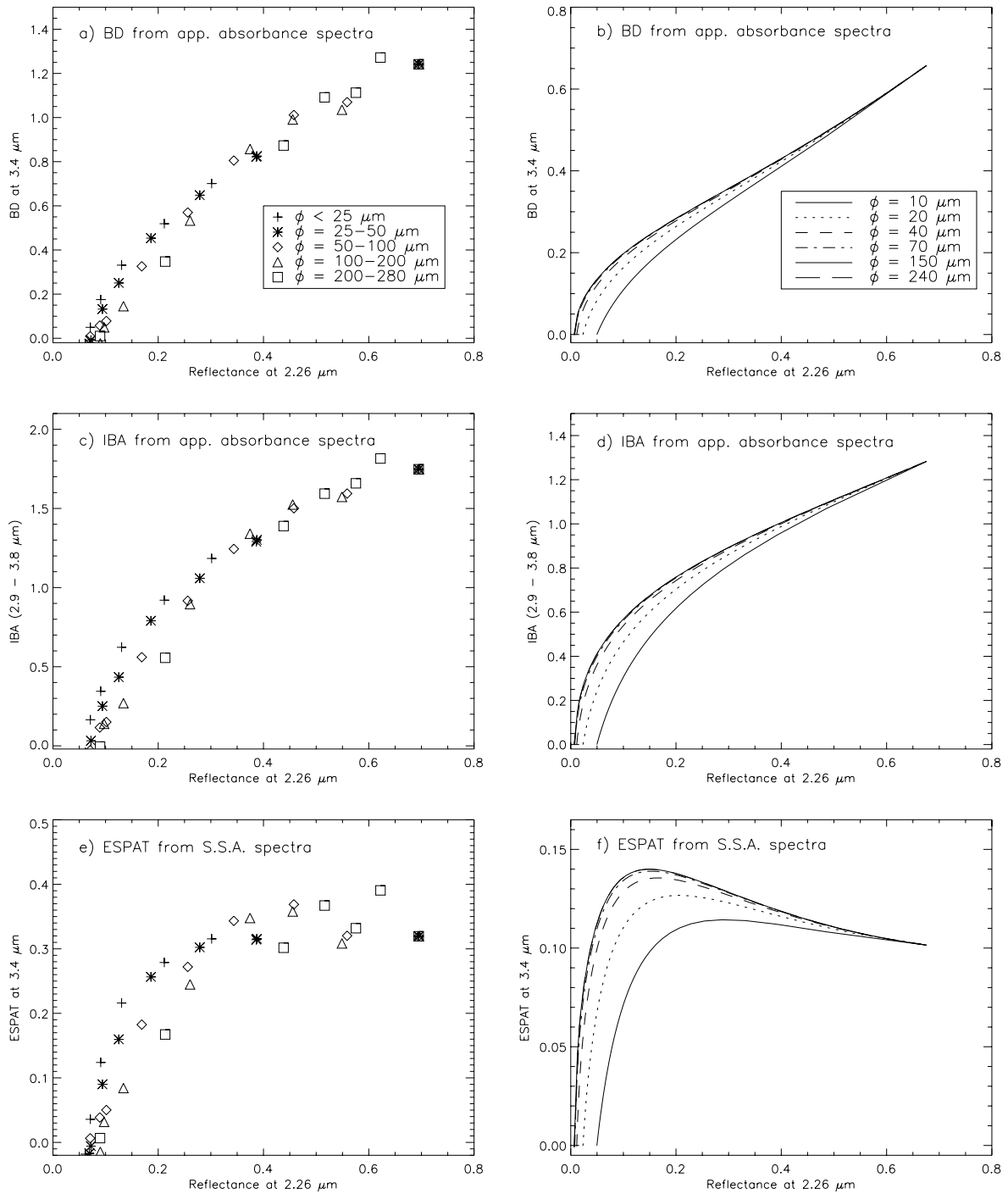


FIG. 4.15: Même légende que la figure 13 mais les critères spectraux sont calculés depuis des spectres convertis en absorbance apparente.

NIBA est incapable de corriger cet effet (figure 4.13 e,f). La raison en est que le spectre de l'anthracite pure montre une valeur de réflectance faible (0,07) mais non nulle (figure 4.9, 4.13 c). Par conséquent, une simple normalisation par la valeur de réflectance dans le continuum produit une forte non linéarité, en particulier pour les faibles valeurs de réflectance. Lorsqu'ils sont calculés à partir de spectres convertis en albédo de diffusion simple (figure 4.14 et 4.15 e,f) ou en absorbance apparente (figure 4.15 a,d), tous les critères spectraux montrent une corrélation plus ou moins forte mais non linéaire ainsi qu'une plus forte dispersion avec la taille des particules que le critère IBA calculé à partir de spectres en réflectance. Cependant, la plupart des critères montrent également une corrélation quasiment linéaire aux plus fortes valeurs de réflectance. La gamme de validité de cette corrélation linéaire est particulièrement étendue pour le critère BD calculé à partir des spectres en absorbance apparente (figure 4.15 a,b). On notera également que les critères NBD et ESPAT calculés à partir de spectres en albédo de diffusion simple montrent des valeurs relativement constantes pour les albédos élevés. Cette observation est en accord avec les conclusions de Milliken et Mustard (2007a) qui considèrent le critère ESPAT comme le plus approprié pour déterminer la teneur en eau des échantillons indépendamment de leur albédo. Néanmoins, les dispersions des valeurs du critère ESPAT dans notre modèle (figure 4.15 f) deviennent considérables pour les échantillons de faible albédo ($< 0,25$) bien que nos expériences indiquent des valeurs stables mais dispersées ($\pm 15\%$) pour des albédos supérieurs à 0,28 (figure 4.15 e). La dispersion entre les courbes est essentiellement attribuée aux différences de teneur en anthracite conjuguée aux effets de taille des particules qui sont particulièrement forts sur les critères calculés à partir de l'albédo de diffusion simple (voir section correspondante). Les effets de taille des particules deviennent ainsi prédominants au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité d'anthracite. Comme nous l'avons déjà noté, la conversion en albédo de diffusion simple semble exacerber les petits désaccords entre expériences et modélisation.

La forte corrélation linéaire entre IBA et le niveau de réflectance dans le continuum (figure 4.13 c) désigne ce critère comme le plus prometteur pour distinguer les effets d'albédo et les variations d'état d'hydratation sur les surfaces planétaires en utilisant la bande à $3\ \mu\text{m}$ lorsque cette bande est saturée autour de $2,9\ \mu\text{m}$. Cependant, pour être utilisable, cette propriété doit être reproductible avec des minéraux de nature et d'état d'hydratation différents. Nous avons donc également préparé des mélanges en utilisant du gypse (particules $< 25\ \mu\text{m}$) et du tuff volcanique (fraction : $[50-100\ \mu\text{m}]$). Pour ces deux séries d'expérience, l'anthracite n'a pas été séparée en fractions de tailles de grains différentes. Les spectres en réflectance de ces deux séries sont présentés en figure 4.16. Le critère IBA présente également une forte corrélation linéaire avec la réflectance à $2,26\ \mu\text{m}$ aussi bien pour le mélange gypse - anthracite que pour le mélange tuff volcanique - anthracite (figure 4.17). La pente et l'ordonnée à l'origine sont différents pour les trois séries de mélanges reflétant les différences de composition et de teneur en eau des minéraux hydratés à l'état pur. Ces différences de valeurs du critère IBA sont liées aux variations de teneur en eau entre matériaux mais également aux variations de taille de grains et de composition chimique (Milliken et Mustard, 2005). Par conséquent,

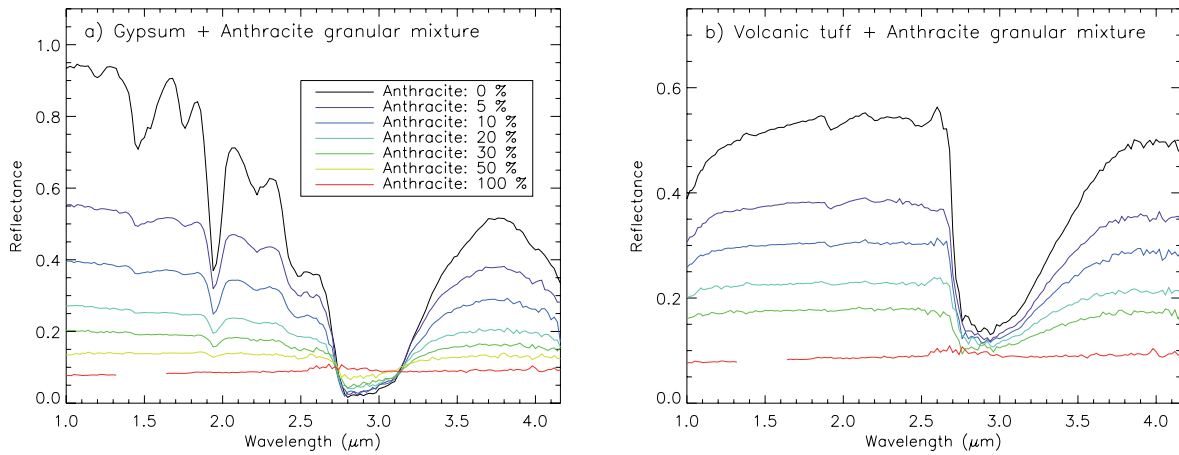


FIG. 4.16: Spectres en réflectance de mélanges entre gypse et anthracite (a) et de mélanges entre tuff volcanique (fraction : $[50 - 100 \mu m]$) et anthracite (b).

si la corrélation linéaire entre IBA et la réflectance dans le continuum est probablement un outil puissant pour déterminer l'origine des variations de la bande à $3 \mu m$ sur les surfaces planétaires, cette propriété ne pourra pas être utilisée pour réaliser des cartes des valeurs absolues de teneur en eau des minéraux de surface si la composition minéralogique et / ou la taille des grains présente de larges variabilités spatiales. Dans le cas des mélanges smectite / anthracite, la normalisation du critère IBA par la valeur de réflectance dans le continuum génère une relation non linéaire entre NIBA et la réflectance du continuum. Dans le cas du tuff volcanique, la non linéarité de cette relation est moins marquée que pour la smectite ou le gypse. La différence de comportement entre ces échantillons est liée à leurs teneurs en eau très variées (tableau 1) qui entraînent un faible contraste d'état d'hydratation entre tuff volcanique et anthracite alors que ce contraste est beaucoup plus élevé pour les autres échantillons. De la même manière, le contraste d'albédo entre tuff volcanique et anthracite est également réduit en comparaison avec les autres échantillons.

Bande d'hydratation à $1,9 \mu m$. La profondeur de bande normalisée (NBD) calculée à $1,9 \mu m$ à partir des spectres en réflectance montre le même type d'évolutions que la profondeur de bande normalisée à $3 \mu m$ en fonction de la composition et de la taille des particules du composant sombre (figure 4.18). La large dispersion entre critères spectraux pour une même composition mais différentes tailles de grains du composant sombre est une source potentielle d'erreurs dans la détermination de l'état d'hydratation. Par exemple, dans le cas de NBD calculé à $1,9 \mu m$ à partir de spectres en réflectance et pour une proportion fixe d'anthracite : 50 %, on peut observer une variation d'un facteur 10 entre la fraction d'anthracite la plus fine et la plus grossière. Sur les résultats modélisés, les variations relatives sont plus faibles mais les tendances générales restent très similaires. BD calculé en absorbance apparente donne les mêmes résultats que NBD calculé en réflectance. NBD calculé à partir des spectres convertis en albédo de diffusion simple montre une relation très complexe à la composition et à la taille

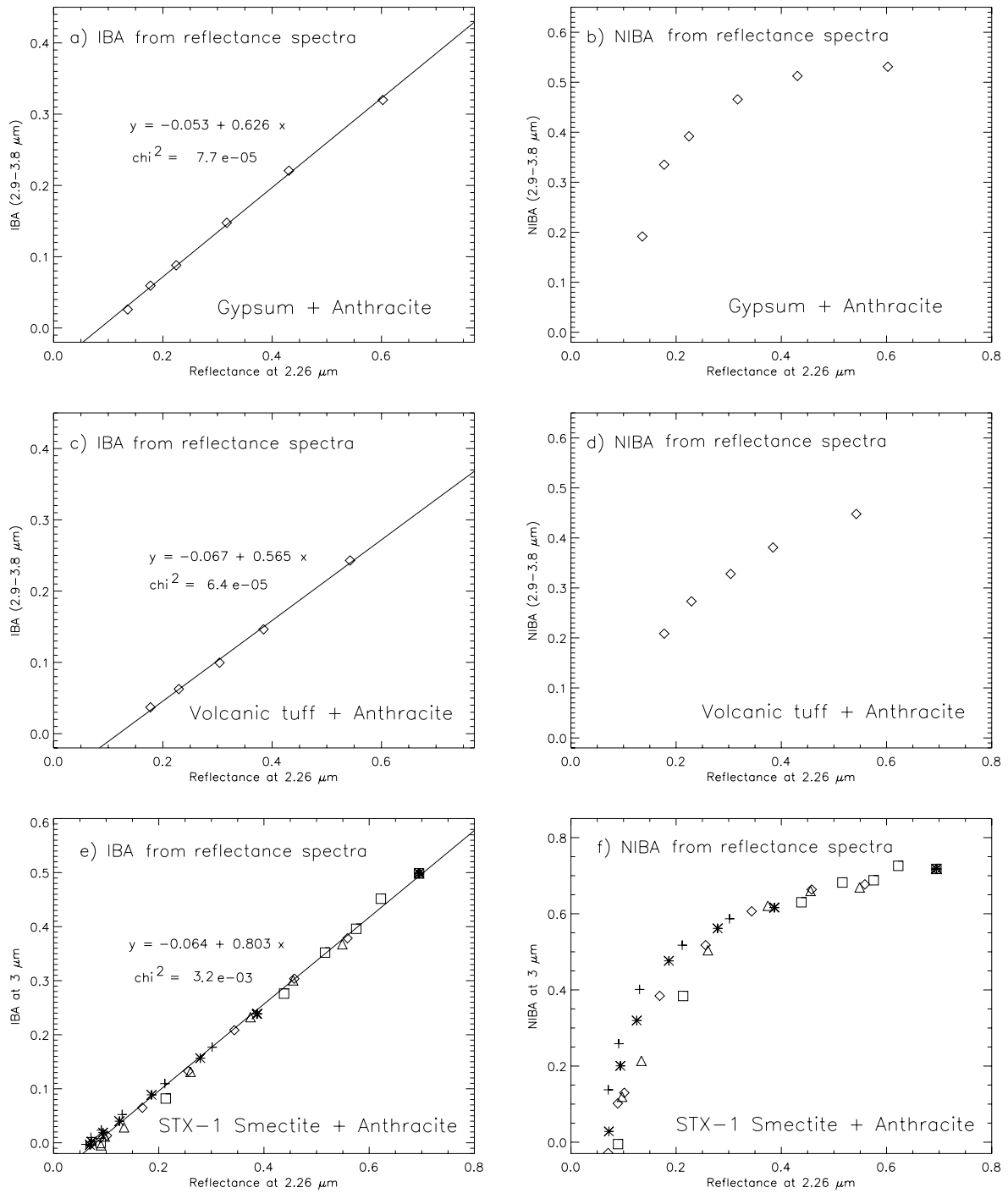


FIG. 4.17: Evolution de la force de bande à 3 μm estimée par les critères spectraux : IBA et NIBA en fonction du niveau de réflectance dans le continuum (à 2,26 μm). Résultats expérimentaux pour des mélanges granulaires de gypse (particules < 25 μm) et d'anthracite (a, b) et de tuff volcanique (fraction : [50 – 100 μm]) et d'anthracite (c, d). Les résultats pour les mêmes critères spectraux calculés sur les spectres des mélanges smectite / anthracite et déjà présentés en figure 12 sont reproduits ici afin de permettre une comparaison directe entre les trois matériaux. Lorsque l'aire intégrée de la bande (IBA) est affichée en fonction de la réflectance du continuum, nous superposons la droite de meilleur ajustement. Les équations et valeurs de χ^2 des ajustements sont indiquées.

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

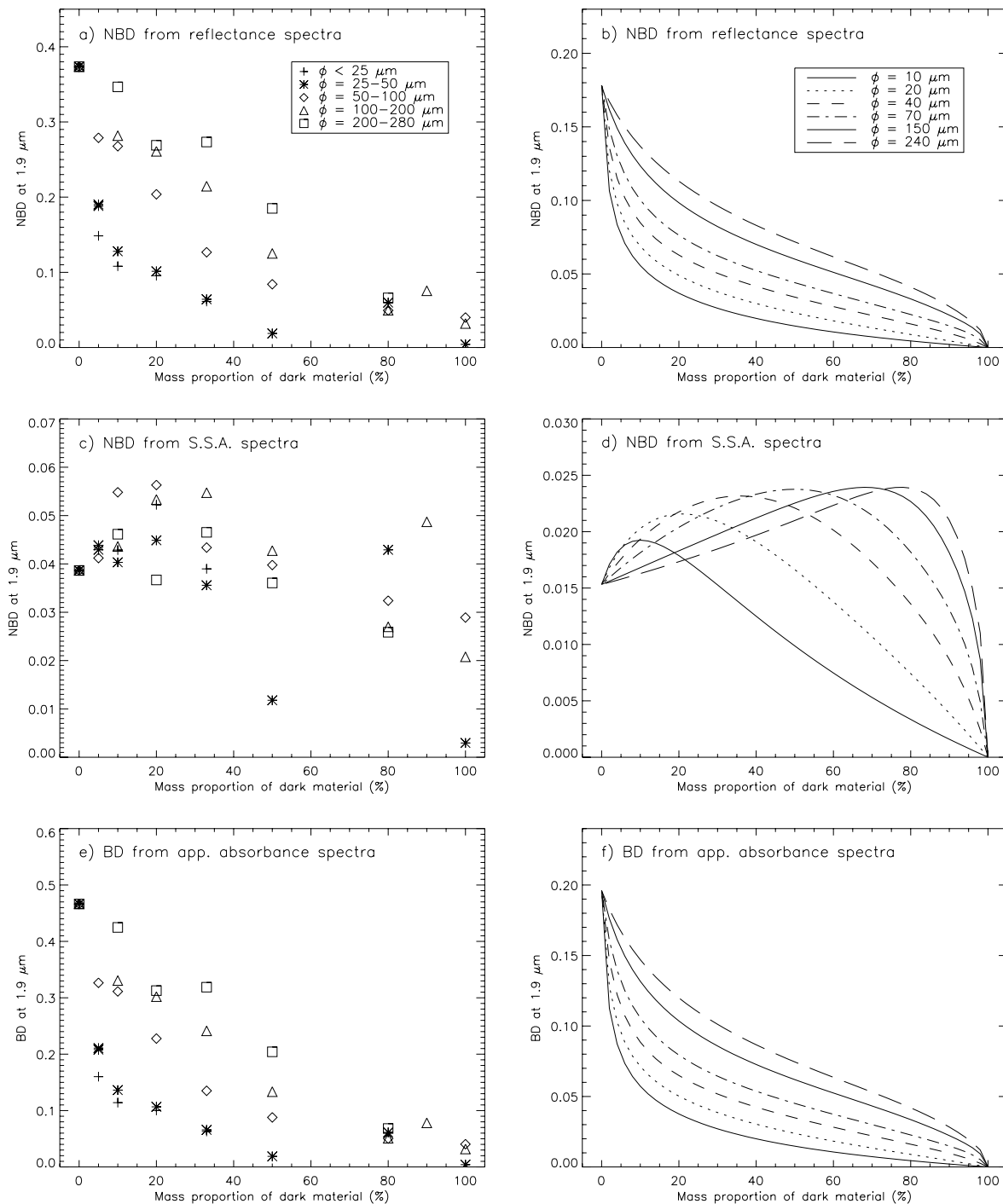


FIG. 4.18: Mélanges granulaires. Evolution de la profondeur de bande normalisée (NBD) à $1.9 \mu\text{m}$ en fonction du rapport de mélange massique : smectite / anthracite pour différente tailles de particules de cette dernière. NBD est calculée à partir de spectres en réflectance, albédo de diffusion simple et absorbance apparente. Colonne de gauche (a, c, e) : résultats expérimentaux. Colonne de droite (b, d, f) : modélisation du transfert radiatif.

des grains. Cette relation donne lieu à une forte dispersion parmi des matériaux caractérisés par une même teneur en eau mais des albédos différents. Nous présentons également la force de la bande à $1,9\ \mu\text{m}$ en fonction du niveau de réflectance dans le continuum comme nous l'avions fait précédemment pour la bande à $3\ \mu\text{m}$. Les résultats sont présentés sur la figure 4.19 dans le cas des mesures et du modèle. Sur les résultats expérimentaux, NBD à $1,9\ \mu\text{m}$ calculée à partir des spectres en réflectance (figure 4.19 a,b) présente une relation à la réflectance du continuum à peu près linéaire. Les résultats de modélisation montrent une évolution similaire mais une dispersion plus développée entre les mélanges réalisés avec des tailles de grains différentes. Cette incohérence est en partie due à la différence de teneur en eau entre les smectites utilisées dans les expériences et dans le modèle. Néanmoins on peut aussi expliquer une partie de cette différence par l'incapacité du modèle à reproduire la complexité de la diffusion de la lumière dans des échantillons aussi complexes, couvrant de très larges gammes de tailles de grains et d'albédo. Une forte dispersion est évidente pour les bandes faibles (SWy-1) mais elle diminue rapidement lorsque l'absorption devient plus forte (bande à $1,9\ \mu\text{m}$ de la smectite STx-1 puis bande à $3\ \mu\text{m}$ de tous les échantillons). La profondeur de bande (BD) calculée en absorbance apparente (figure 4.19 e,f) donne les mêmes résultats que NBD calculée en réflectance alors que NBD calculée à partir de l'albédo de diffusion simple (figure 4.19 c,d) présente un comportement très complexe et un fort désaccord entre résultats expérimentaux et modélisation.

Mélanges géographiques et variations intrinsèques des propriétés optiques de particules. Dans toutes les expériences et les modélisations présentées jusqu'alors, les variations d'albédo des échantillons ont été obtenues par des mélanges granulaires entre matériaux d'albédo différent. Cependant, sur les surfaces planétaires, d'autres processus physiques peuvent être responsables des variations d'albédo. Il est donc nécessaire d'étudier les effets de l'albédo sur la force des bandes en utilisant d'autres méthodes afin de vérifier si les résultats obtenus dans le cas de mélanges granulaires restent valides. En utilisant la modélisation numérique du transfert radiatif, nous étudions les effets des mélanges géographiques et des variations intrinsèques des propriétés optiques des minéraux. En télédétection, les « mélanges » entre différents matériaux peuvent avoir lieu à l'échelle du pixel : les matériaux ne sont pas intimement mêlés à l'échelle du grain mais couvrent des aires qui ne sont pas résolues spatialement par l'instrument. Le spectre en réflectance d'un tel mélange correspond à la combinaison linéaire des spectres en réflectance des matériaux purs pondérée par le rapport des aires couvertes. Les variations des propriétés optiques des grains individuels des minéraux sont également une source possible de variabilité de l'albédo. Les propriétés d'absorption et de réflexion des particules peuvent être modifiées par des changements de composition chimique (présence d'un fort absorbant dans la structure cristalline). Il est possible de simuler des telles variations de propriétés optiques en réalisant des combinaisons linéaires des constantes optiques des matériaux purs (Quirico *et al.*, 1999). Le principal inconvénient de cette méthode réside dans l'impossibilité de simuler les changements des positions des bandes causées par la

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

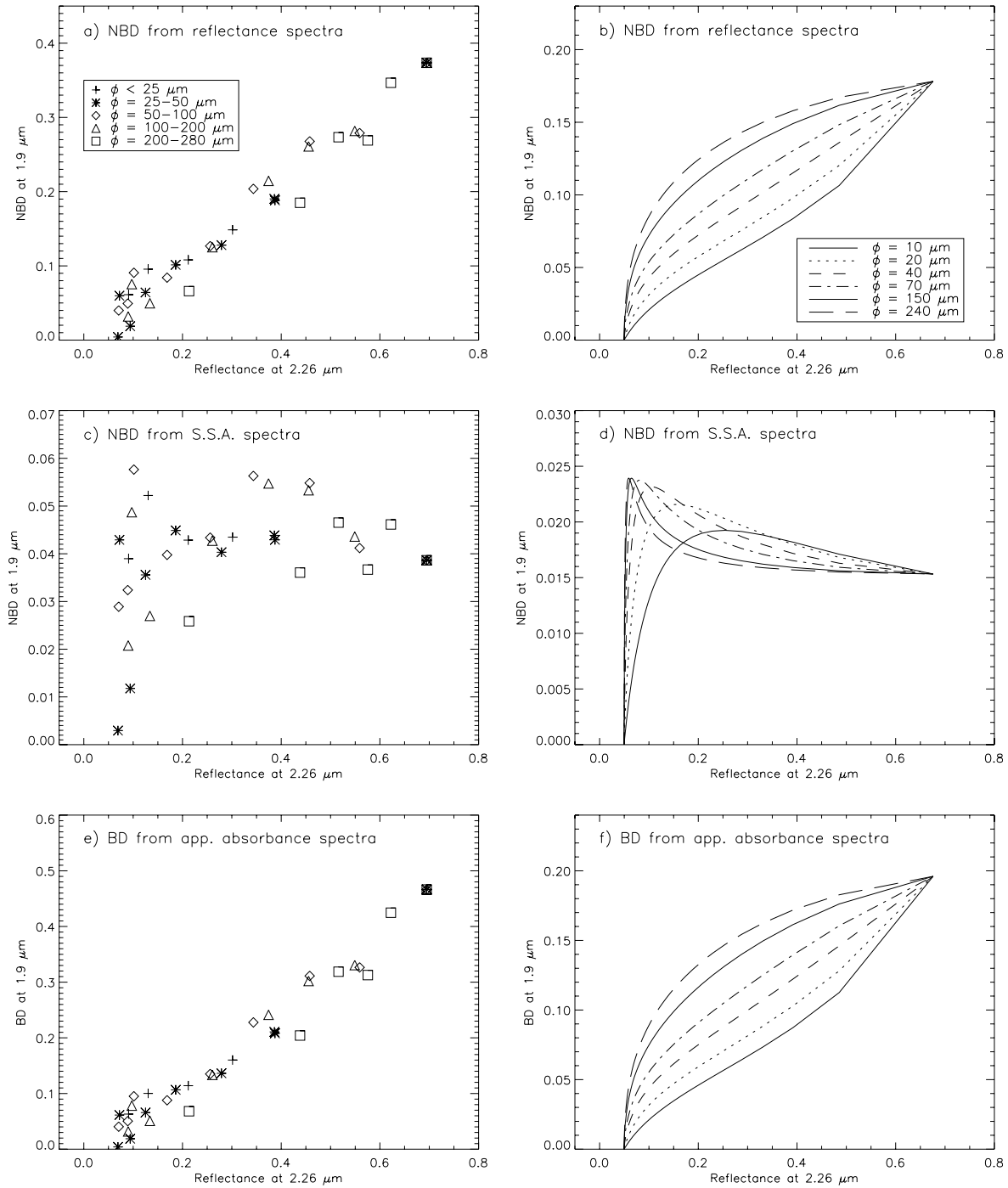


FIG. 4.19: Même légende que la figure 16 mais pour l'évolution de la force de la bande à $1,9 \mu\text{m}$ en fonction du niveau de réflectance du continuum (à $2,26 \mu\text{m}$).

substitution d'éléments chimiques dans la structure des minéraux. Nous utilisons le modèle de transfert radiatif pour calculer les spectres en réflectance correspondant à ces deux types de mélange de la façon suivante :

Mélanges « géographiques » : Les spectres en réflectance de la smectite et du matériau sombre à l'état pur sont calculés à partir des constantes optiques en utilisant une taille de particules constante : 20 μm . Ces spectres en réflectance sont alors combinés linéairement en diverses proportions.

Mélanges « intimes » : Des constantes optiques synthétiques sont calculées par combinaison linéaire des constantes optiques des matériaux purs. Un spectre en réflectance est alors calculé pour chacun de ces jeux de constantes en utilisant une taille de particules constante : 20 μm .

La figure 4.20 montre une comparaison des évolutions de différents critères spectraux de la force de bande à 3 μm en fonction de la proportion de matériau sombre pour les trois types de mélanges utilisés pour faire varier l'albédo : mélange géographique, mélange granulaire et mélange intime. Il apparaît sur tous les graphiques que mélange géographique et mélange intime se comportent comme deux cas extrêmes des mélanges granulaires (figure 4.20 a,d). Le comportement de la force de bande pour les mélanges géographiques est similaire au comportement d'un mélange granulaire avec des grains de matériau sombre très larges alors que dans le cas du mélange intime, on se rapproche d'un mélange granulaire avec des grains de matériau sombre très fins. Une relation linéaire entre IBA et le niveau de réflectance dans le continuum est à nouveau observée pour les deux nouveaux modes de mélanges étudiés avec des pentes et des ordonnées à l'origine assez similaires à celles mesurées dans le cas des mélanges granulaires (figure 4.20 e,f). Seule une légère courbure apparaît dans le cas du mélange intime. Cette propriété apparaît donc valide quel que soit le moyen employé pour faire varier l'albédo des échantillons. La bande à 1,9 μm présente un comportement bien différent comme on peut le voir sur la figure 4.21. La profondeur de bande normalisée (NBD) présente une corrélation linéaire presque parfaite avec le niveau de réflectance dans le continuum dans le cas du mélange intime (figure 4.21 b) alors que c'est la profondeur de bande (BD) qui montre cette dépendance linéaire dans le cas du mélange géographique. Par conséquent, dans le cas de la bande à 1,9 μm , aucune tendance générale ne peut être dégagée. Nous n'envisageons donc pas de moyen simple pour distinguer les effets de l'albédo et les variations potentielles d'état d'hydratation au moyen de cette bande sur les surfaces planétaires. Par contre, l'étude des relations entre la force de cette bande et l'albédo pourrait se révéler une méthode robuste pour obtenir des informations sur les modes de mélange dans lesquels sont impliqués les minéraux hydratés.

4.1.5 Discussion

Les résultats des expériences et de la modélisation démontrent les effets considérables de l'albédo et de la taille des grains sur les bandes d'absorption de l'hydratation minérale. Le bon accord observé entre les deux méthodes montre que les variations des profondeurs de bande

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

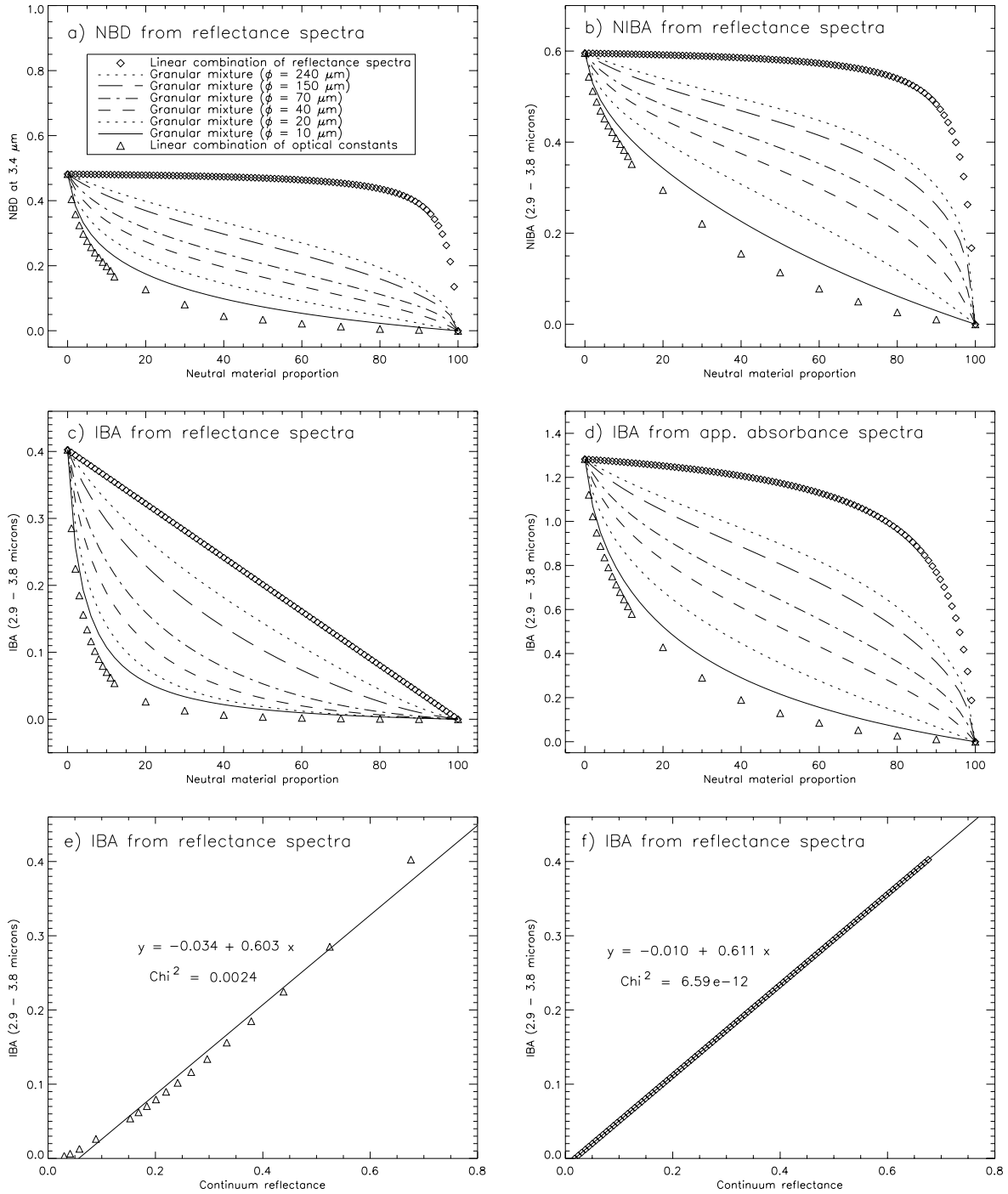


FIG. 4.20: Evolution de la force de bande à 3 μm en fonction de la proportion de matériau sombre (a-d) et du niveau de réflectance dans le continuum à 2,26 μm (e-f). Résultat de modélisation du transfert radiatif pour des mélanges granulaires, des mélanges intimes (combinaison linéaire des constantes optiques des deux composants) et des mélanges géographiques (combinaison linéaire des spectres en réflectance des deux composants purs). Les lignes droites sur les graphiques e et f sont les droites de meilleur ajustement.

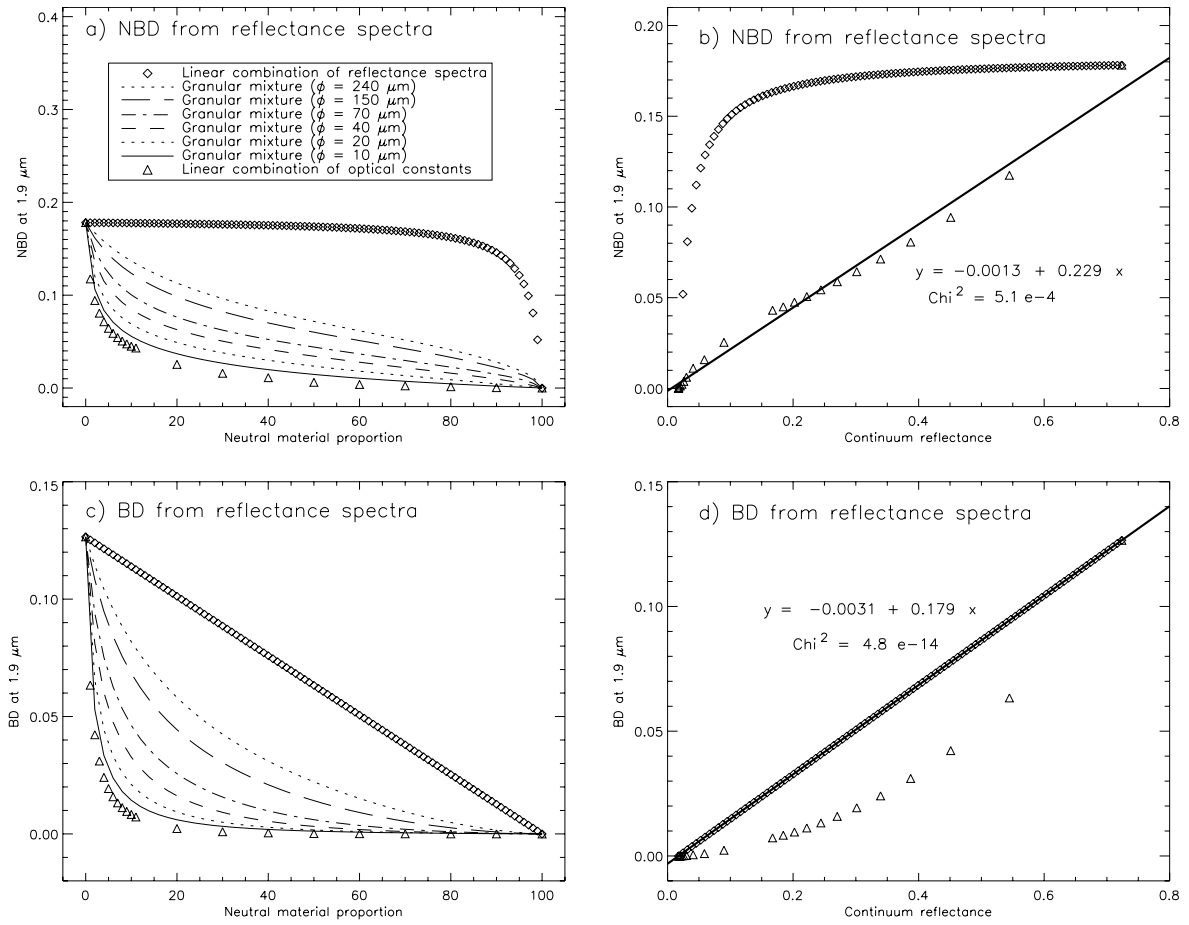


FIG. 4.21: Même légende que pour la figure 20 mais pour la bande à 1,9 μm

décrites sont bien expliquées par la physique du transfert radiatif dans les milieux granulaires et pourraient être prédites si tous les paramètres pertinents étaient connus. Malheureusement, ce n'est jamais le cas lorsque l'on étudie une surface planétaire par télédétection. Tous les processus décrits dans cette étude compliquent l'interprétation quantitative des spectres en réflexion des surfaces planétaires et la détermination des états d'hydratation.

Les effets de la taille des particules sur les bandes d'hydratation à 1,9 et 3 μm sont présentés et permettent de constater le bon accord entre expériences et modélisation pour la gamme de taille de grains ($> 10 \mu\text{m}$) sur laquelle les lois de l'optique géométrique sont valides. Dans le cas de la bande à 1,9 μm, les données expérimentales de Cooper et Mustard (1999) montrent que la force de la bande continue à décroître pour les tailles de grains encore plus faibles. Par conséquent, la profondeur de bande normalisée (NBD) à 1,9 μm peut être diminuée d'un facteur 10 entre grains de taille millimétrique et grains de taille micrométrique. La bande à 3 μm montre des variations de moindre amplitude en fonction de la taille des grains. Cependant, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale pour des tailles de grains de quelques microns n'a été publiée dans le cas de la bande à 3 μm. De telles mesures révéleraient probablement une diminution supplémentaire de la force de cette bande dans ce domaine de

taille de particules. La conversion des spectres en réflectance en absorbance apparente ou en albédo de diffusion simple amplifie les effets de la taille des grains. Yen *et al.* (1998) parvenaient à une conclusion contraire concernant la conversion en absorbance apparente pour des fractions de taille de grains de moins de 38 et de 150 μm . Une explication plausible à ce désaccord est que Yen et al. utilisent des matériaux très sombres (mélange de basalte et de palagonite, réflectance entre 0,07 et 0,16 dans le continuum) alors que nous utilisons des matériaux plus réfléchissants. La conversion de réflectance en absorbance apparente étant logarithmique, elle a un effet important sur les valeurs faibles de réflectance mais peu d'effet sur les valeurs élevées. Par conséquent, cette conversion a des effets très différents selon la gamme de réflectance dans laquelle se situent le continuum et le fond de la bande. De façon similaire, la forte corrélation observée entre tous les critères spectraux calculés et l'albédo des échantillons est sans doute responsable de biais importants dans la cartographie de la force des bandes d'hydratation sur les surfaces planétaires.

Une implication de ces résultats peut être formulée en termes de limites de détection de l'hydratation minérale. Les cartes minéralogiques extraites de spectres en réflectance sont produites en cartographiant les régions où la force d'une bande d'absorption particulière est supérieure à la limite de détection de cette bande, généralement associée au bruit instrumental. Ces cartes sont alors interprétées de façon binaire : présence ou absence d'hydratation minérale et discutées en termes de processus géologiques responsables de la répartition spatiale de l'hydratation. Cependant, les effets de taille des grains et d'albédo sont rarement considérés. Or, la limite de détection des bandes d'hydratation dépend étroitement de ces paramètres de la surface. Des surfaces claires avec de grandes tailles de grains permettent l'observation de très faibles quantités d'eau d'hydratation alors que des surfaces sombres avec des tailles de grains faibles pourront retenir de grandes quantités d'eau sans que les bandes d'hydratation ne puissent être détectées. Les variations spatiales de l'albédo et de la taille des particules sur une surface planétaire introduisent également des biais conséquents dans la détermination des cartes d'abondance en eau. Remarquons également que les effets des deux paramètres ne sont absolument pas indépendants et varient de façon souvent couplée sur les surfaces planétaires ce qui complexifie encore la situation. Par exemple, la force de bande est corrélée positivement avec l'albédo alors que les variations de taille des grains introduisent une corrélation négative (la force de bande diminue alors que la réflectance dans le continuum augmente quand la taille des grains diminue).

Comment prendre en compte la corrélation entre force de bande et albédo ? La corrélation entre force de bande et albédo est prédominante dans les expériences en laboratoire, dans les résultats de modélisation numérique et sur les surfaces planétaires. Sur la base d'expériences en laboratoire, Milliken et Mustard (2007a) proposent l'utilisation du critère spectral ESPAT calculé à 2,9 μm pour estimer la teneur en eau absolue des matériaux car ce critère apparaît indépendant du niveau de réflectance moyen dans le continuum. Cependant, les mêmes auteurs montrent que ce critère est aussi très sensible à la taille des grains.

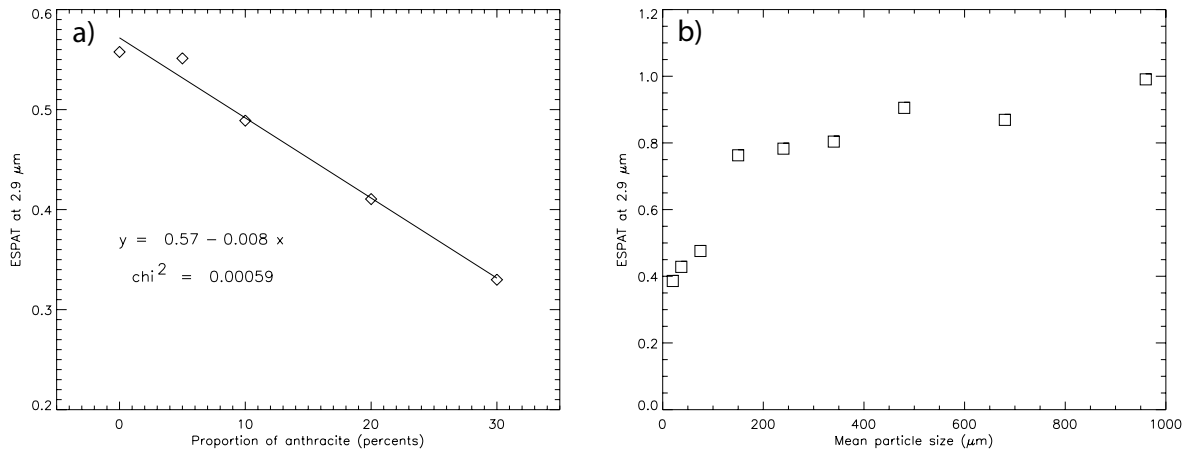


FIG. 4.22: Critère spectral ESPAT calculé à 2,9 μm à partir des spectres en albédo de diffusion simple du tuff volcanique. a) Valeurs du critère ESPAT en fonction de la proportion de tuff volcanique et d'anthracite. b) Valeurs du critère ESPAT en fonction de la taille des particules du tuff volcanique pur.

Comme ce critère ne peut être utilisé que lorsque la bande d'absorption n'est pas saturée à 2,9 μm , nous ne disposons que de peu de matériaux pour tester ces affirmations. Les spectres en réflectance du tuff volcanique (pur et mélangé avec l'anthracite) ne sont pas saturés dans la région autour de 2,9 μm (figures 6 et 16). Par conséquent, nous avons calculé le critère ESPAT à 2,9 μm après conversion de ces spectres en albédo de diffusion simple en utilisant les mêmes formules que Milliken et Mustard (2007a). La figure 4.22 présente le critère ESPAT en fonction du rapport entre tuff et anthracite (graphe 4.22 a) et en fonction du diamètre moyen des particules de tuff (graphe 4.22 b). Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de Milliken et Mustard (2007a) et Milliken et Mustard (2007b) car nous observons bien la corrélation linéaire ($\chi^2 < 10^{-4}$) entre le critère ESPAT à 2,9 μm et la proportion de tuff dans le mélange (elle-même proportionnelle à la teneur en eau) et la forte diminution du critère ESPAT quand la taille des particules diminue. Dans le cas des matériaux pour lesquels la bande de l'eau est saturée à 2,9 μm , nous avons calculé le critère ESPAT à 3,4 μm , au milieu de l'aile droite de la bande d'absorption. Cependant, ESPAT montre alors une forte corrélation à l'albédo pour des valeurs de réflectance dans le continuum supérieures à 0,4 (figure 4.15 e). Au dessous de cette valeur, nos expériences montrent une dispersion élevée ($\pm 15\%$) des valeurs. Comme constaté par Milliken et Mustard (2007a, a), la conversion fortement non linéaire des faibles valeurs de réflectance en albédo de diffusion simple peut engendrer des incertitudes considérables. Les comparaisons entre nos résultats obtenus par des expériences physiques et la modélisation numérique des spectres révèlent également ce problème (figure 4.15 e,f).

Utilisant les résultats des expériences et modélisations présentés dans les sections précédentes, nous proposons une méthode différente pour aborder le problème de la corrélation entre force de la bande à 3 μm et albédo. Cette méthode est fondée sur la forte corrélation linéaire entre le critère IBA (Integrated Band Area) calculé à partir des spectres en réflectance et la valeur

de réflectance dans le continuum (figure 4.13 c,d). Une simple normalisation à ce niveau de réflectance du continuum ne permettant pas de corriger la corrélation, nous proposons de ne considérer que les écarts à cette corrélation comme indicateurs de variation de l'état d'hydratation des matériaux. Cependant, cette méthode nécessite de disposer d'un jeu de données contenant un nombre de pixels conséquent et une variabilité d'albédo suffisante afin de pouvoir isoler la corrélation linéaire en question comme variabilité de premier ordre.

Les différents jeux de données acquis sur la surface martienne sont des candidats particulièrement propices à l'utilisation de cette méthode. Calvin (1997) a montré que le critère qu'elle nomme Integrated Band Depth (IBD) mais qui est semblable au critère que nous appelons IBA (Integrated Band Area) présente une forte corrélation à la réflectance du continuum sur le jeu de données IRS / Mariner 6. Dans le cadre d'une analyse préliminaire des observations OMEGA / Mars Express, Pommerol *et al.* (2007) mettent en évidence la très forte corrélation entre le critère spectral IBA et la réflectance à $2,26 \mu\text{m}$ avec des pentes et des ordonnées à l'origine semblables à celles déterminées dans les expériences présentées dans ce papier. La normalisation par la valeur de réflectance du continuum avant la bande (critère NIBA) résulte en une relation « logarithmique » de forme similaire sur les données OMEGA, les expériences en laboratoire et les modélisations (figure 4.13 e,f). Jouglet *et al.* (2007) mettent aussi cette relation en évidence pour un très large nombre d'observations OMEGA. Calvin (2007) montre la forte corrélation entre l'absorbance apparente à $2,9 \mu\text{m}$ et la valeur de réflectance à $2,3 \mu\text{m}$ pour quatre cubes hyperspectraux ISM. L'auteur propose de considérer la différence entre les points de données et un ajustement polynomial au second ordre comme un proxy des variations de teneur en eau des matériaux de surface. Cette méthode montre un bon accord entre les localisations des plus forts états d'hydratation ainsi mis en évidence et celles des minéraux structurellement hydratés découverts par les instruments TES et OMEGA.

La méthode que nous proposons est semblable à celle décrite par Calvin (2007) mais utilise le critère spectral IBA au lieu de l'absorbance apparente à $2,9 \mu\text{m}$ car la corrélation linéaire observée avec IBA évite l'ajustement d'une fonction polynômiale. De plus, les valeurs du critère IBA paraissent bien moins dispersées en fonction de la taille des grains du matériau sombre que les valeurs d'absorbance apparente (figure 4.14 a,b). Nous attendons donc de plus faibles incertitudes avec le critère IBA. Par contre, ce critère nécessite que les spectres couvrent une gamme de longueur s'étendant au minimum jusqu'à $4 \mu\text{m}$ pour intégrer la totalité de la bande alors que le calcul de l'absorbance apparente ne nécessite que les deux valeurs de réflectance au fond de la bande et dans le continuum.

Il faut également noter que ces méthodes statistiques doivent être appliquées sur un large nombre de pixels afin d'extraire la tendance de premier ordre entre critère spectral et réflectance dans le continuum. Contrairement à la méthode utilisée par Milliken *et al.* (2007), la méthode que nous proposons ne permet pas la cartographie des variabilités de l'état d'hydratation pixel par pixel, à la pleine résolution spatiale de l'instrument.

L'obtention de la teneur en eau des matériaux à partir du critère ESPAT sur la bande à $3 \mu\text{m}$ n'est possible que si la bande n'est pas saturée autour de $2,9 \mu\text{m}$. Même dans le cas des

bandes non saturées mais très intenses, la forte non linéarité de la conversion en albédo de diffusion simple engendre des incertitudes importantes. Au contraire, la corrélation linéaire entre IBA et continuum n'est validée que pour les absorptions fortes et / ou partiellement saturées. Cette propriété est donc à priori applicable aux matériaux à teneur en eau plus élevée. Cependant, il faut également garder en mémoire que le critère spectral IBA est dépendant de la chimie et de la minéralogie des échantillons (Milliken et Mustard, 2005). La méthode que nous proposons pour distinguer les effets de l'albédo d'autres effets ne peut donc pas être utilisée pour déterminer la teneur en eau des surfaces si leur chimie et leur minéralogie sont inconnues. Par contre, les variabilités spatiales et temporelles de la forme de la relation entre IBA et continuum (pente, ordonnée à l'origine, coefficient de corrélation) constituent une source d'information potentielle sur la nature des minéraux hydratés. Une première tentative d'application de cette méthode au jeu de données OMEGA/Mex est présentée au chapitre 7, section 2.

Comment prendre en compte les variations de taille des particules ? La taille des particules et l'albédo affectent tous deux la force des bandes d'hydratation. Sur les surfaces planétaires, ces deux paramètres sont fréquemment couplés. Pour illustrer leurs effets combinés sur le critère IBA, nous représentons en figure 4.23 les évolutions simulées du critère IBA en fonction de la réflectance du continuum dans le cas d'une variation de taille des particules et dans le cas d'un mélange granulaire. Ces courbes sont obtenues par modélisation avec les constantes optiques de la smectite SWy-1. Lorsque la taille des particules décroît, le niveau de réflectance dans le continuum diminue tout comme le critère spectral IBA. Dans le cas de la variation de taille des grains, IBA varie linéairement avec la réflectance dans le continuum lorsque la taille des grains est supérieure à 100 μm . C'est l'effet de l'albédo qui est prédominant. En dessous de 100 μm , la diminution de IBA est plutôt dominée par la diminution du trajet optique moyen dans les grains de plus en plus fins. Effets d'albédo et de taille de grains seront donc délicats à discriminer sur les surfaces planétaires. Un moyen indépendant de détermination de la texture des surfaces semble nécessaire.

La manière la plus efficace de déterminer les variations de taille des particules des surfaces par télédétection utilise les variations mesurées de l'inertie thermique du régolithe. L'inertie thermique, calculée à partir des variations temporelles de la température de surface est très dépendante de la taille des particules et de la densité des matériaux (Presley et Christensen, 1997a). Des cartes globales de l'inertie thermique de la surface martienne ont successivement été publiées par Putzig *et al.* (2005) et Putzig et Mellon (2007a). Il est donc possible, dans le cas de la surface de Mars, de corrélérer spatialement les cartes de profondeur des bandes de l'hydratation (jeux de données IRS, ISM, OMEGA et CRISM) et les cartes d'inertie thermique. Cependant, comme la variation de l'albédo est la principale source de variabilité de la bande à 3 μm sur Mars (Jouglet *et al.*, 2007), il est nécessaire de séparer les contributions respectives des deux paramètres : albédo et taille des particules. Nous proposons l'utilisation

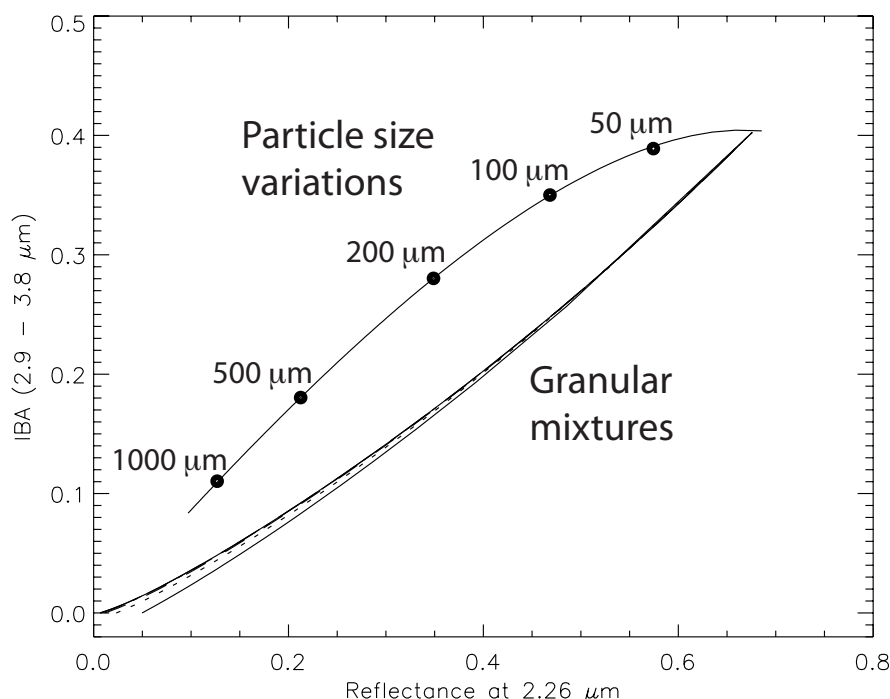


FIG. 4.23: Relation entre l'aire intégrée de la bande à 3 μm et le niveau de réflectance du continuum (à 2,26 μm) de l'échantillon. Comparaison entre l'effet des variations de la taille des particules et des mélanges granulaires. Tous ces résultats sont obtenus par modélisation du transfert radiatif en utilisant les constantes optiques de la smectite SWy-1 et du matériau sombre synthétique.

de diagrammes présentant les valeurs de force de bande en fonction de la réflectance du continuum sur un axe et de l'inertie thermique sur un autre axe pour évaluer rapidement les causes des variations de la force de bande sur une zone particulière de la surface. Un exemple d'utilisation conjointe de la carte d'inertie thermique mesurée par TES et de la carte de la bande d'hydratation à 3 μm mesurée par OMEGA est proposé au chapitre 7, section 2. Une diminution du critère IBA dans les zones où l'inertie thermique est la plus faible (accumulations de poussière fine) est bien observée.

4.1.6 Conclusion

Nous avons étudié de façon quantitative les effets de la taille des particules sur la force des bandes d'hydratation et la corrélation entre force de bande et albédo. Le bon accord entre expériences physiques et modélisation numérique démontre que les phénomènes en question sont correctement pris en compte par la physique du transfert radiatif dans les milieux granulaires. Nous avons étudié les effets de la taille des particules au moyen d'expériences sur trois matériaux : smectite SWy-2, tuff volcanique et charbon immature et au moyen de la modélisation sur un matériau : smectite SWy-1. En accord avec de nombreuses études précédentes, nous constatons une diminution de la profondeur de bande ou de critères intégrés

simples pour les particules les plus fines. Nous montrons également que pour la bande à $3\ \mu\text{m}$, certains critères spectraux tels que l'aire intégrée et normalisée (NIBA) sont relativement indépendants de la taille des particules au dessus d'un seuil correspondant à la transition entre domaines dominés par la diffusion surfacique et la diffusion volumique. Nous avons testé d'autres critères spectraux et concluons que la conversion des spectres en absorbance apparente et albédo de diffusion simple peut entraîner de considérables amplifications de l'effet de la taille des particules sur la force des bandes.

Les mélanges entre matériaux d'albédo différent ont mis en évidence la très forte corrélation entre force de bande et albédo. La préparation de mélanges granulaires entre un matériau hydraté clair et un matériau sombre et anhydre en proportions et tailles de grains variables a permis d'isoler les relations entre force de bande et albédo indépendamment des variations de la teneur en eau. Une très forte corrélation linéaire entre aire intégrée de la bande à $3\ \mu\text{m}$ (IBA) et niveau de réflectance dans le continuum est mise en évidence. Cette relation linéaire apparaît valide quand la bande est très forte et / ou partiellement saturée. D'autre part, il semble que cette propriété soit valide pour n'importe quel processus utilisé pour faire varier l'albédo des échantillons : mélanges granulaires ou géographiques ou variations des propriétés optiques intrinsèques du matériau. Cette propriété est donc probablement applicable au cas de certaines surfaces planétaires. Nous confirmons les conclusions de Milliken et Mustard (2007a) sur la relation entre teneur en eau et critère spectral ESPAT calculé à $2,9\ \mu\text{m}$ et l'indépendance de cette relation à l'albédo. Cependant, lorsque la bande est saturée à $2,9\ \mu\text{m}$, le critère ESPAT calculé dans l'aile droite de la bande montre une forte corrélation à l'albédo, notamment lorsque ce dernier décroît en dessous de 0,4. De plus, la conversion de réflectance en albédo de diffusion simple semble introduire de fortes incertitudes lorsqu'elle s'applique à des valeurs de réflectance faibles. Ces incertitudes sont responsables de la détérioration de l'accord entre expériences physiques et résultats de modélisation lorsque l'albédo de diffusion simple est employé. Il apparaîtrait donc préférable de trouver une méthode permettant de distinguer les effets de l'albédo et de l'état d'hydratation directement depuis les spectres en réflectance. Si cela apparaît possible pour la bande à $3\ \mu\text{m}$, nos résultats ne nous indiquent aucune piste pour traiter le cas de la bande à $1,9\ \mu\text{m}$. Par contre, la forme de la relation entre force de la bande à $1,9\ \mu\text{m}$ et albédo pourrait permettre d'identifier et de discriminer les modes de mélange sur les surfaces planétaires.

Les forts effets de la taille des particules et de l'albédo sur la force de la bande à $1,9\ \mu\text{m}$ et d'autres bandes faibles dans le proche-infrarouge engendrent probablement des biais importants dans la cartographie de l'hydratation minérale sur les surfaces planétaires. Les limites de détection de ces bandes sont en effet extrêmement dépendantes de l'albédo et de la texture des surfaces. Si l'inertie thermique de la surface peut être déterminée, nous proposons de représenter la valeur des bandes d'hydratation en fonction de l'albédo de surface et de l'inertie thermique sur deux axes indépendants afin de distinguer les différentes causes possibles des variabilités des bandes. La surface martienne est particulièrement appropriée à l'emploi des différentes méthodes décrites. Nous avons désormais l'intention de tester ces méthodes sur

le jeu de données OMEGA où elles pourront être comparées aux résultats de Milliken *et al.* (2007). Plusieurs des questions posées par Joulet *et al.* (2007) pourraient ainsi trouver une réponse.

4.2 Effets de la géométrie de mesure

Cette section est la version française de l'article : « Strength of the H_2O near-infrared absorption bands in hydrated minerals : Effects of measurement geometry » (A. Pommerol et B. Schmitt (2008), *J. Geophys. Res.*, 113, E12008 , doi :10.1029/2008JE003197).

4.2.1 Résumé

Les effets des variations des angles d'incidence et d'émergence sur les bandes d'absorption de l'eau d'hydratation à 1,9 et 3 μm sont étudiés expérimentalement sur deux échantillons de minéraux hydratés : tuff volcanique et smectite. Les spectres en réflectance bidirectionnelle sont mesurés dans le proche-infrarouge sous différents angles d'incidence et d'émergence conduisant à des variations d'angle de phase entre 10 et 140°. Nous observons une diminution de la force des deux bandes lorsque l'angle de phase augmente. La relation entre la force de bande et l'angle de phase dépend à la fois de l'intensité absolue de l'absorption et de la définition du critère spectral utilisé pour estimer la force de la bande. La taille des particules du matériau a également une forte influence sur cette relation. Nous comparons les résultats expérimentaux avec des résultats de modélisation du transfert radiatif en utilisant les constantes optiques d'une smectite. Le modèle numérique est capable de reproduire correctement les variations de force de bande en fonction des angles d'incidence, d'émergence et de phase si la valeur du coefficient d'anisotropie de diffusion de la particule isolée varie au sein de la bande d'absorption. Nous interprétons cette observation comme le résultat d'une forte contribution de la diffusion de surface dans la bande comparée à une diffusion majoritairement volumique dans le continuum. Les variations relatives de force de bande induites par les variations de géométrie de mesure peuvent atteindre plusieurs dizaines de % à grand angle de phase. Ces effets doivent donc être considérés lors de la cartographie de critères spectraux sur une surface planétaire ou dans le cas d'une comparaison entre deux objets si les géométries de mesures sont sujettes à de larges variations.

4.2.2 Introduction

La spectroscopie en réflexion dans les domaines spectraux du visible et du proche-infrarouge (0,4 - 5 μm) est largement utilisée en télédétection des surfaces planétaires pour déterminer les compositions et propriétés physiques des surfaces de différents objets du Système Solaire. Dans la plupart des cas, les spectres en réflectance mesurés sont dits bidirectionnels car la lumière provient d'une direction particulière (position du soleil) et la lumière réfléchie par la surface est également mesurée selon une direction particulière (position du détecteur). Toutes les surfaces naturelles diffusent la lumière de façon plus ou moins anisotrope contrairement au cas idéal de la surface lambertienne. Par conséquent, les spectres en réflectance mesurés sont dépendants des positions de la source de lumière et du détecteur.

Les spectres en réflexion des surfaces de certains objets du Système Solaire ont été mesurés sous différents angles d'incidence et d'émergence grâce aux télescopes terrestres et aux instruments embarqués sur les sondes spatiales. Afin d'interpréter ces jeux de données en terme de propriétés physiques des surfaces, différents modèles physiques de transfert radiatif bidirectionnel dans les surfaces ont été développés (Hapke, 1993; Douté et Schmitt, 1998; Grundy *et al.*, 2000; Hapke, 2002; Shkuratov et Grynko, 2005). Leur validité peut être testée en utilisant des expériences en laboratoire (Douté *et al.*, 2003; Cord *et al.*, 2003, 2005; Shepard et Helfenstein, 2007). Les résultats expérimentaux permettent la détermination du domaine de validité des modèles numériques et renseignent sur la manière dont ils peuvent être améliorés. Des nombreuses études expérimentales ont été conduites afin d'examiner les propriétés des fonctions de phase d'un certain nombre d'échantillons en laboratoire. Les influences sur cette fonction de phase de nombreux paramètres tels que la rugosité à différentes échelles, la taille des particules, la composition minéralogique ou la teneur en eau ont été étudiées (Mustard et Pieters, 1989; Kamei et Nakamura, 2002; Cord *et al.*, 2003, 2005; Shkuratov *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2007; Gunderson *et al.*, 2007). Cependant, ces études expérimentales sont le plus souvent réalisées à une longueur d'onde unique ou sur un faible nombre de bandes spectrales sur une gamme réduite (le plus souvent dans le visible ou le proche infrarouge jusqu'à $2,5\ \mu\text{m}$). Seuls quelques jeux de données ont été mesurés sur des gammes de longueur d'onde et avec un échantillonnage spectral comparables aux spectromètres embarqués (Pieters, 1983; Gradie et Veverka, 1986; Mustard et Pieters, 1989; Georgiev *et al.*, 2005; Cloutis *et al.*, 2007). Ces études mettent toutes en exergue la dépendance à la longueur d'onde de la fonction de phase de la diffusion et / ou les effets de la géométrie de mesure sur la force des bandes d'absorption, un des paramètres couramment utilisés pour déterminer les compositions des surfaces planétaires. Le besoin en spectres de laboratoire mesurés sous la plus grande variété possible de géométries était une des motivations principales pour le développement d'un instrument original dédié à ce type d'étude au LPG. Le spectro-gonio-radimètre du laboratoire (Brissaud *et al.*, 2004) permet de mesurer les spectres en réflectance bidirectionnelle d'échantillons sur la majorité du spectre solaire ($0,3 - 4,8\ \mu\text{m}$) avec une bonne précision photométrique pour pratiquement toutes les valeurs envisageables des angles d'incidence, d'émergence et d'azimuth.

Nous présentons pour cette étude des spectres en réflectance de minéraux hydratés mesurés dans le proche-infrarouge. L'eau liée aux minéraux (eau adsorbée, eau de structure, inclusions de fluides...) est responsable de forte absorptions dans cette gamme spectrale (e.g. Ryskin, 1974). Ces bandes d'absorption sont utilisées pour identifier et caractériser l'hydratation minérale sur de nombreux matériaux terrestres ainsi que sur la surface de Mars (e.g. Bibring *et al.*, 2006; Jouglet *et al.*, 2007; Milliken *et al.*, 2007), de certains astéroïdes (e.g. Rivkin *et al.*, 2003) et de satellites du système solaire externe (e.g. Calvin et Clark, 1993; McCord *et al.*, 1999). Les spectromètres imageurs tels qu'OMEGA (Mars Express) ou CRISM (MRO) permettent des cartographies locales et globales de la force de ces bandes d'absorption sur la surface martienne qui peuvent être interprétées en terme de processus géologiques. Le nombre croissant d'observations d'astéroïdes dans le proche-infrarouge permet de réaliser des com-

paraissons de la force des bandes entre différents objets et classes d'objets. Les différences de force de bande peuvent être interprétées en terme d'altération aqueuse du matériau initial. Comme les spectres en réflectance sont souvent mesurés selon des configurations géométriques différentes dans le cas d'observations non résolues spatialement ou selon des paramètres géométriques variant continuellement d'un pixel à l'autre dans le cas d'images hyperspectrales, il est crucial de comprendre comment la force des bandes est affectée par la géométrie de mesure.

Nous avons mesuré en laboratoire les spectres en réflectance bidirectionnelle de deux types de matériaux hydratés : une smectite (montmorillonite STx-1 de la Source Clay Society) et un tuff volcanique basaltique (Puy de Corent, Puy de Dôme, France) selon divers angles d'incidence et d'émergence résultant en des angles de phase compris entre 10 et 140°. En plus des mesures en laboratoire, nous avons utilisé un code de transfert radiatif pour modéliser des spectres en réflectance selon différentes géométries. Nous employons le modèle de transfert radiatif du LPG (Douté et Schmitt, 1998) et les constantes optiques d'une smectite (Roush, 2005) pour obtenir les spectres en réflectance de ce matériau sous des configurations géométriques identiques à celles des séries de mesures en laboratoire. Les mêmes critères spectraux destinés à estimer les forces des bandes sont alors calculés simultanément sur les spectres mesurés et modélisés.

4.2.3 Méthodes

Approche expérimentale

Nature et préparation des échantillons

Echantillons La majorité des mesures présentées dans cette section est réalisée avec deux types de matériaux différents : smectite STx-1 et tuff volcanique qui ont déjà été utilisés pour les études présentées dans la section précédente et font déjà l'objet de descriptions au paragraphe 4.1.3. Nous avons également réalisé quelques mesures complémentaires avec la smectite SWy-2, également décrite au paragraphe 4.1.3.

Préparation des surfaces La mesure des spectres en réflexion à des angles d'émergence atteignant 70° nécessite une surface d'échantillon qui soit longue d'au moins 6 cm et large d'au moins 2 cm. Les porte-échantillons utilisés étaient toujours plus larges que ces valeurs minimales et suffisamment profonds (quelques millimètres) pour que la profondeur optique de l'échantillon puisse être considérée comme infinie à toutes les longueurs d'onde.

Les surfaces ont été minutieusement préparées car la rugosité macroscopique influe très fortement sur les spectres et particulièrement sur les variations de réflectance entre différentes géométries (Cord *et al.*, 2003, 2005; Shkuratov *et al.*, 2005). Nous avons préparé deux surfaces

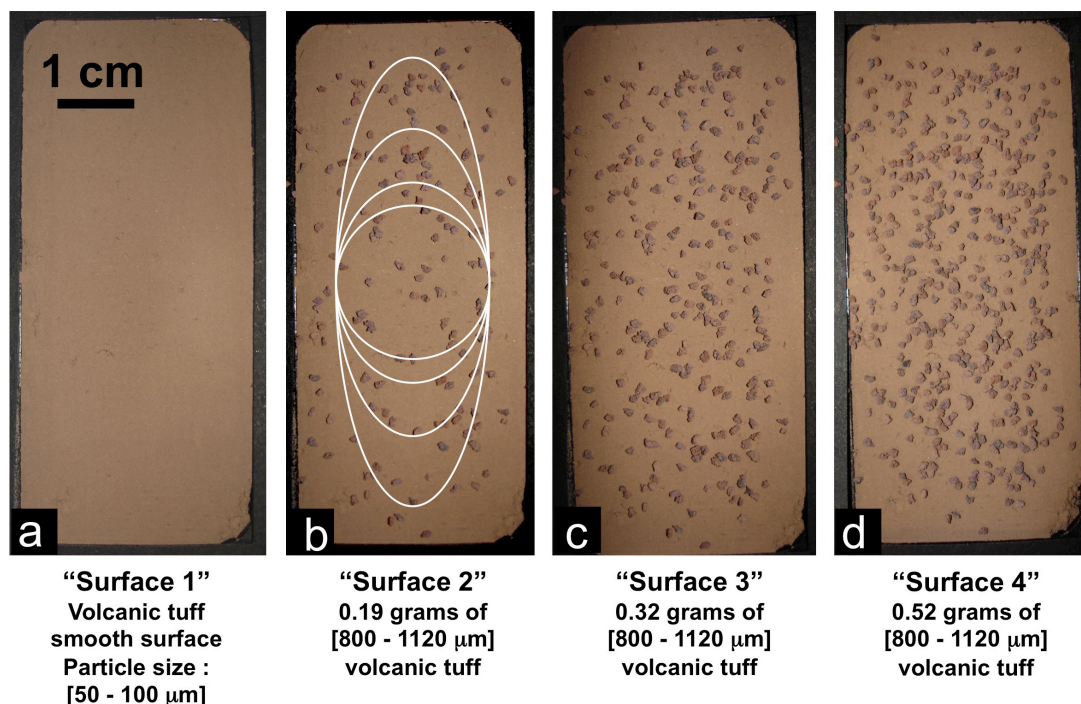


FIG. 4.24: Image synthétique composée de quatre photographies de surfaces préparées avec deux fractions de taille de particules différentes du tuff volcanique : [50-100 μm] et [800-1120 μm]. La photographie (a) montre une surface lisse préparée avec la fraction fine du matériau uniquement. Les photographies (b) à (d) montrent les ajouts successifs de grains larges sur la surface lisse. On représente également sur la photographie (b) les aires de la surface vues par le détecteur pour différentes valeurs de l'angle d'émission. Le cercle au centre, de diamètre = 2 cm, correspond à une observation au nadir (angle d'émergence = 0°). Les trois ellipses correspondent à des angles d'émission successifs de 40, 60 et 70° (par ordre d'allongement croissant).

« lisses » avec la smectite STx-1 et la fraction de taille de grains : [50-100 μm] du tuff volcanique. Le porte-échantillon est dans un premier temps rempli à ras-bord avec la poudre de l'échantillon. La surface est alors très légèrement compactée pour la rendre parfaitement plate et lisse à l'échelle du millimètre. A titre d'exemple, une photographie de la surface lisse réalisée avec le tuff volcanique est reproduite en figure 4.24 a. Pour obtenir différents comportements de la BRDF de cet échantillon, nous avons progressivement recouvert cette surface lisse par des quantités de plus en plus importantes du même matériau avec une taille de grains plus grande. Cette façon de préparer les surfaces est inspirée du travail de Johnson *et al.* (2007). Les photographies de ces surfaces sont reproduites en figure 4.24.

Mesure des spectres en réflectance Tous les spectres en réflectance ont été mesurés sur le spectro-gonio-radiomètre du LPG (voir chapitre 3, section 3 pour une description plus détaillée). Les angles d'incidence et d'émergence sont limités à un maximum de 70° et l'azimut

fixé à 0° (toutes les mesures sont dans le plan principal). L'angle de phase minimum auquel les mesures sont réalisées est de 10° . Par conséquent, aucune de nos mesures ne devrait être affectée par l'effet d'opposition étroit qui se manifeste uniquement quelques degrés autour de l'angle de phase nul. Afin d'optimiser le temps de mesure, les angles d'incidence et d'émergence étaient modifiés par pas de 10° . Le temps nécessaire pour réaliser la série des spectres complets (gamme spectrale : $0,3 - 4,8 \mu\text{m}$ avec un échantillonnage spectral de $0,02 \text{ nm}$) selon toutes les configurations géométriques est relativement long (légèrement inférieur à une semaine). Comme l'humidité relative dans le laboratoire est susceptible de varier fortement sur ce laps de temps (cycle diurne et variations météorologiques), nous avons réalisé les deux séries de mesures complètes (smectite STx-1 et tuff volcanique en surfaces lisses) dans une chambre froide isolée où la température (-10°C) et l'humidité relative restent constantes au cours du temps. Les autres séries de mesures étaient toutes réalisées sur des laps de temps plus courts, ne nécessitant pas l'utilisation de la chambre froide. La procédure de calibration des données est décrite au chapitre 3, section 3. Nous estimons à 1 % l'incertitude relative sur les valeurs de réflectance mesurées.

Modélisation du transfert radiatif

Modèle de transfert radiatif Nous utilisons le modèle de transfert radiatif développé par Douté et Schmitt (1998). Ce modèle est détaillé au chapitre 3, section 2. La fonction de phase de diffusion par les particules isolées est modélisée par une fonction de Henyey-Greenstein (HG) à un lobe (chapitre 3, figure 3.2). Le paramètre d'anisotropie : g de la fonction HG est variable entre 0 et 0,8 par pas de 0,1. Nous utilisons habituellement un paramètre d'anisotropie : g indépendant de la longueur d'onde. Néanmoins, afin de bien cerner les conséquences de cette hypothèse, nous avons également réalisé des modélisations pour lesquelles le paramètre g varie entre le continuum du spectre et la bande d'absorption. L'effet d'opposition étroit qui se manifeste quelques degrés autour de l'angle de phase nul (Hapke, 2002) n'est pas modélisé.

Constantes optiques Nous utilisons à nouveau les constantes optiques de la smectite SWy-2 publiées par Roush (2005) et décrites au paragraphe 4.1.3.

Définition des critères spectraux de force de bande

Nous utilisons à nouveau les définitions proposées pour la première partie de cette étude et présentées au paragraphe 4.1.3.

4.2.4 Résultats

Comparaison des résultats pour les surfaces lisses

Spectres en réflectance Les figures 4.25, 4.26 et 4.27 présentent les spectres en réflectance bidirectionnelle mesurés ou modélisés sous différentes configurations d'angles d'incidence et d'émergence pour les trois matériaux préparés sous la forme de surfaces lisses. La figure 4.25 montre les spectres de la smectite STx-1 (mesurés), la figure 4.26 les spectres de la smectite SWy-1 (modélisés) et la figure 4.27 les spectres de la fraction de taille de grains : $[50-100 \mu\text{m}]$ du tuff volcanique (mesurés). L'effet le plus remarquable à première vue est la forte anisotropie de la diffusion qui est majoritairement dirigée « vers l'avant » pour les trois surfaces, les valeurs de réflectance les plus élevées correspondant aux valeurs maximales d'angle de phase. On note également une réduction de la pente négative (« pente bleue ») du continuum en fonction de la longueur d'onde pour la smectite STx-1 à grand angle de phase (figure 4.25) et, dans les mêmes conditions, le développement d'une pente positive (« pente rouge ») prononcée pour le tuff volcanique (figure 4.27). Au contraire, les spectres modélisés de la smectite SWy-1 ne semblent montrer aucun effet de dépendance à la longueur d'onde lorsque l'angle de phase évolue. Il s'agit d'une conséquence du choix d'un paramètre d'anisotropie de diffusion des particules isolées⁴ indépendant de la longueur d'onde.

L'observation la plus importante concernant les bandes d'absorption de l'eau d'hydratation réside dans le comportement de la bande à $3 \mu\text{m}$ au maximum de l'absorption ($2,8 - 3,2 \mu\text{m}$). Les variations relatives de la réflectance sont très élevées à grand angle de phase, même si l'absorption est saturée à faible angle de phase (cas de la smectite STx-1). Cela est dû aux effets de la première réflexion externe à la surface des particules qui devient prédominante alors que la diffusion volumique dominait à faible angle de phase.

BRDF dans le continuum La représentation de la BRDF en coordonnées polaires offre une meilleure visualisation du comportement bidirectionnel de la diffusion de la lumière par les échantillons. Sur la figure 4.28, la réflectance est représentée en coordonnées polaires à une longueur d'onde unique : $1,7 \mu\text{m}$. Cette longueur d'onde a été choisie au sein du continuum pour les trois échantillons. La smectite STx-1 et le tuff volcanique (mesures) présentent des comportements similaires de la BRDF avec une diffusion majoritairement vers l'avant, un peu plus accentuée dans le cas du tuff volcanique. Le comportement de la BRDF modélisée pour la smectite SWy-1 est dépendant de la taille des particules : d et du coefficient d'anisotropie : g de la fonction HG. L'influence de ces paramètres est l'objet de paragraphes ultérieurs dans cette section. Les modélisations présentées en figure 4.28 sont réalisées avec un diamètre des particules : $d = 20 \mu\text{m}$ et un coefficient d'anisotropie : $g = 0,4$. Ce sont ces valeurs qui donnent le meilleur accord entre les réflectivités mesurées (STx-1) et modélisées (SWy-1) à grand angle de phase. Au premier ordre, la forme de la BRDF pour le continuum des spectres montre un accord correct entre mesures et modélisations.

⁴Paramètre g de la fonction HG à un lobe

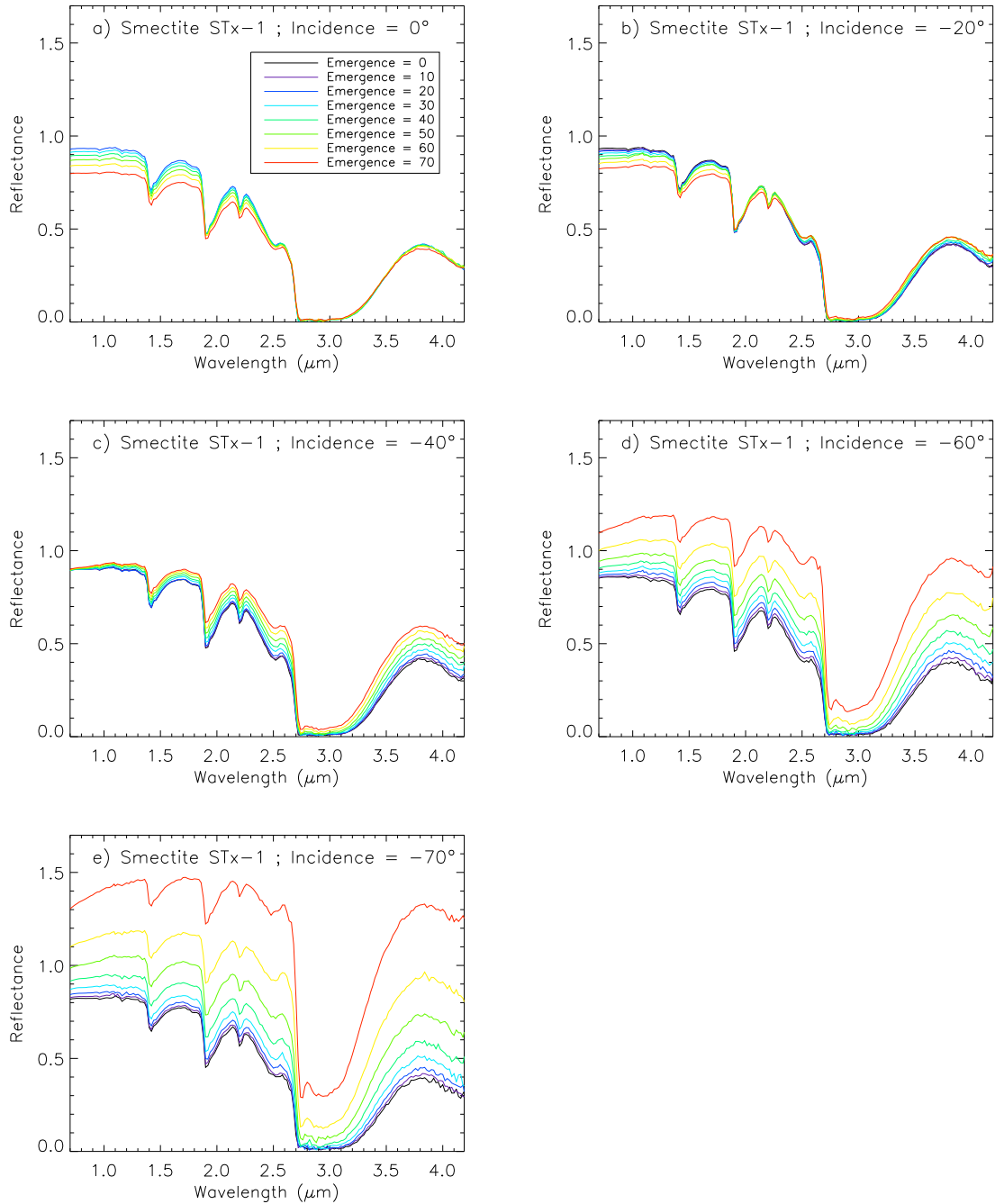


FIG. 4.25: Spectres en réflectance bidirectionnelle de la smectite STx-1 (mesures en laboratoires). Chacun des cinq graphiques présente des spectres mesurés pour un angle d'incidence particulier (0 , 20 , 40 , 60 et 70°) mais différents angles d'émission (de 0 à 70° , voir légende sur le graphique a)

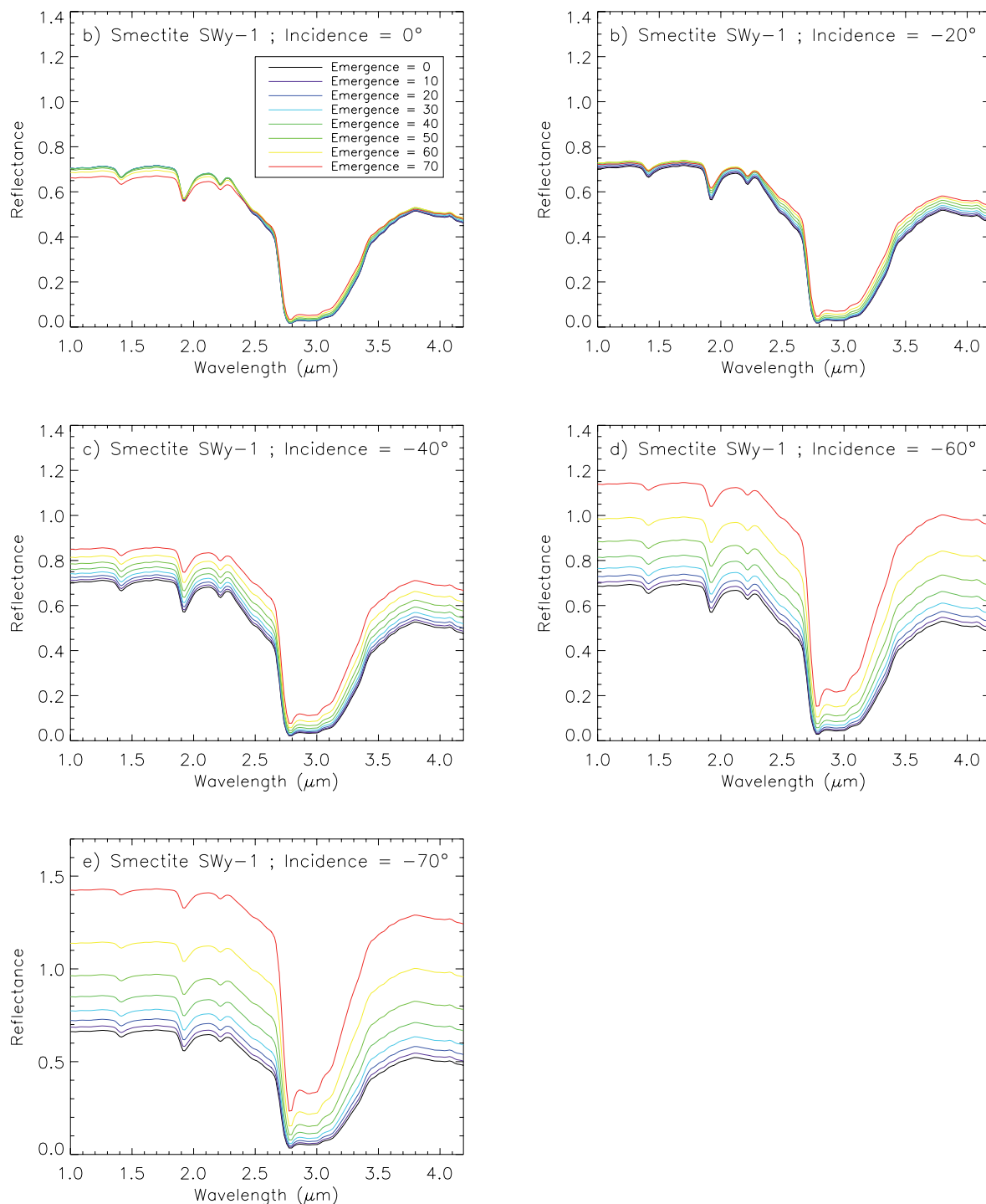


FIG. 4.26: Spectres en réflectance bidirectionnelle de la smectite SWy-1. Les spectres sont modélisés pour une taille de particules : $d = 20 \mu\text{m}$ et un paramètre d'anisotropie : $g = 0,4$. Chacun des cinq graphiques présente des spectres mesurés pour un angle d'incidence particulier (0, 20, 40, 60 et 70°) mais différents angles d'émission (de 0 à 70°, voir légende sur le graphique a)

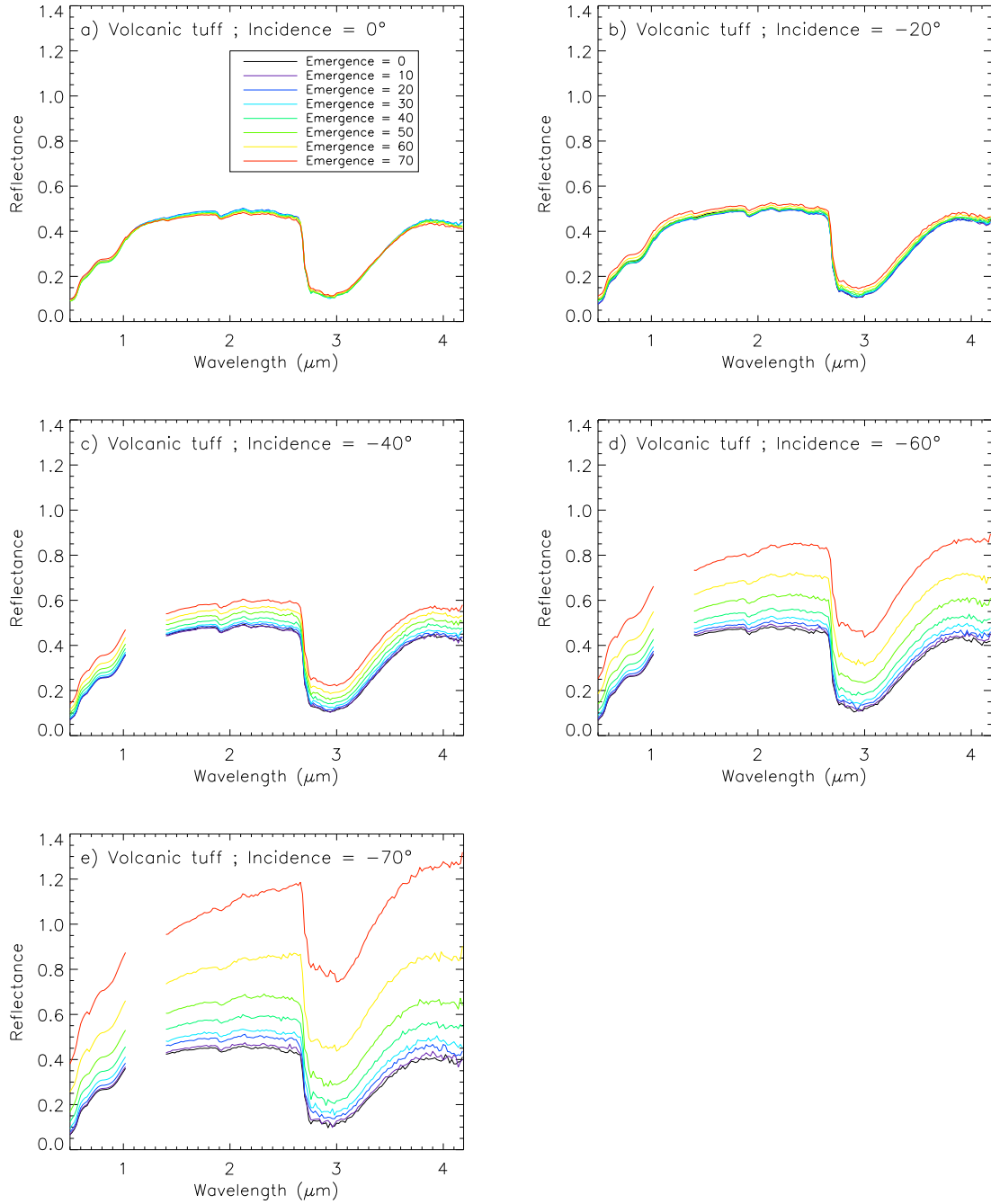


FIG. 4.27: Spectres en réflectance bidirectionnelle de la fraction de taille de grains : $[50-100 \mu\text{m}]$ du tuff volcanique (mesures en laboratoires). Chacun des cinq graphiques présente des spectres mesurés pour un angle d'incidence particulier ($0, 20, 40, 60$ et 70°) mais différents angles d'émission (de 0 à 70° , voir légende sur le graphique a)

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

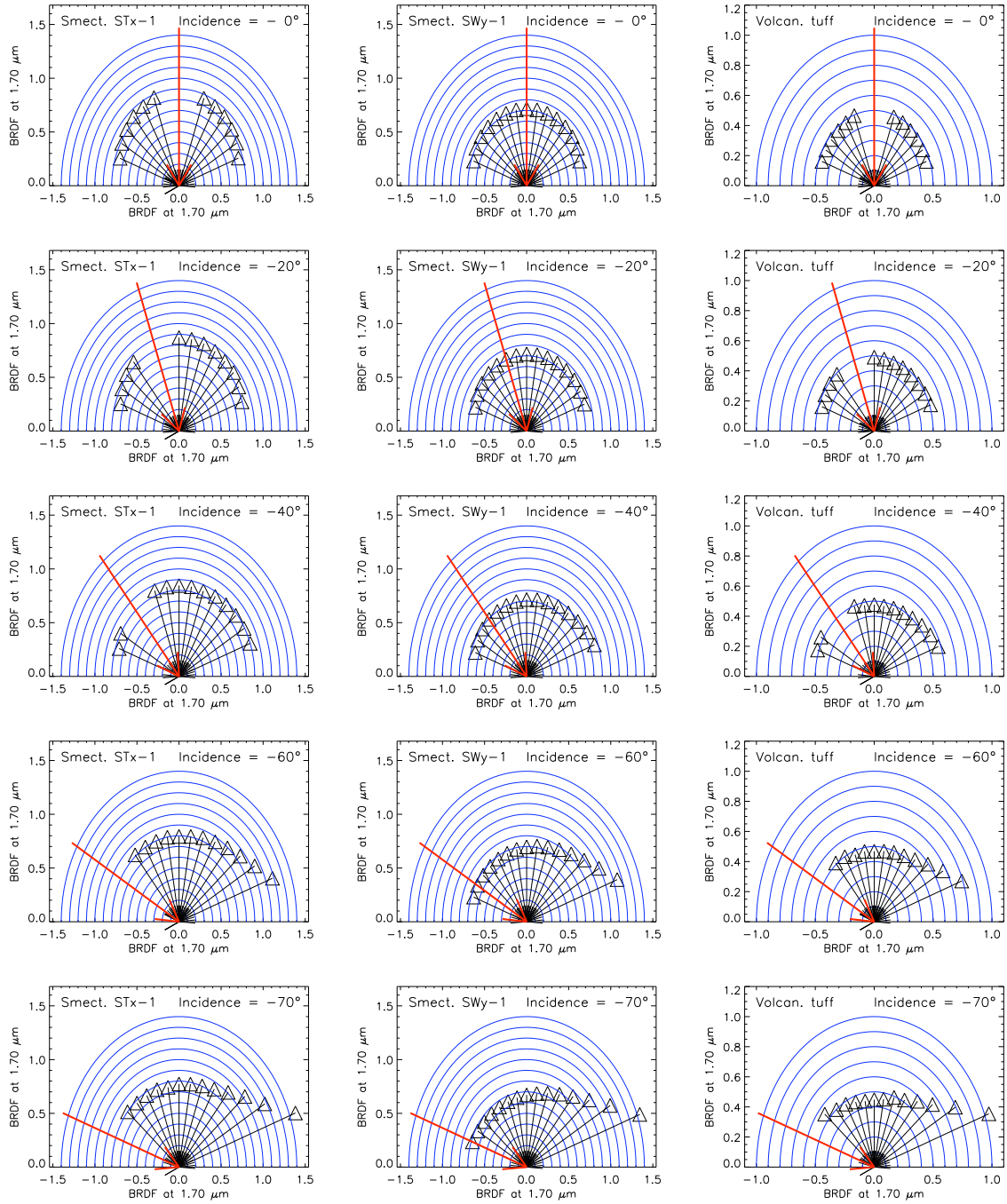


FIG. 4.28: BRDF en coordonnées polaires pour les trois surfaces lisses. La BRDF est représentée à 1.70 μm , longueur d'onde située dans le continuum des spectres pour les trois échantillons. Colonne de gauche : smectite STx-1 (mesures). Colonne au centre : smectite SWy-1 (modélisation avec $d = 20 \mu\text{m}$ et $g = 0,4$). Colonne de droite : tuff volcanique (mesures). Chaque ligne correspond à une valeur d'angle d'incidence : 0, 20, 40, 60, 70° de haut en bas.

Force des bandes de l'eau Nous représentons le comportement des critères spectraux destinés à estimer la force des bandes d'hydratation en coordonnées polaires comme cela avait été fait pour la BRDF dans le continuum en figure 4.28. Les différents critères spectraux définis au paragraphe 4.1.3 sont calculés pour tous les spectres mesurés et modélisés. Cependant, par souci de place, nous ne représentons ici que les résultats concernant les critères les plus pertinents, NIBA pour la bande à $3\ \mu\text{m}$ et NBD pour la bande à $1,9\ \mu\text{m}$. La variabilité des comportements associée aux différentes définitions des critères spectraux sera abordée dans la section suivante.

Les valeurs de l'aire intégrée et normalisée de la bande (NIBA) calculée entre $2,9$ et $3,8\ \mu\text{m}$ pour les trois matériaux sont présentées en coordonnées polaires pour différents angle d'incidence et d'émergence sur la figure 4.29. Tous ces graphiques montrent le même effet au premier ordre : une diminution de la valeur du critère NIBA pour les valeurs les plus élevées d'angle de phase alors que ce critère apparaît relativement indépendant de la géométrie de mesure à plus faible angle de phase. La profondeur de bande normalisée (NBD) calculée entre une longueur d'onde dans la bande et une longueur d'onde dans le continuum montre le même comportement que le critère NIBA. Les formes des distributions angulaires des valeurs du critère NIBA sont semblables pour les trois échantillons mais les variations relatives entre différentes géométries semblent plus prononcées pour le tuff volcanique que pour la smectite STx-1. Cette observation est en accord avec le comportement de la BRDF dans le continuum qui montrait une diffusion vers l'avant plus prononcée pour le tuff que pour la smectite. Comme pour les figures précédentes, les résultats de modélisation (smectite SWy-1) sont obtenus avec un diamètre des particules : $d = 20\ \mu\text{m}$ et un coefficient d'anisotropie : $g = 0,4$. Les résultats des mesures et de la modélisation montrent un bon accord.

La même représentation est adoptée pour la profondeur de bande normalisée (NBD) à $1,9\ \mu\text{m}$ (figure 4.30). Ce critère spectral n'est calculé que pour les deux smectites car la bande à $1,9\ \mu\text{m}$ est extrêmement faible sur les spectres du tuff volcanique. Comme pour le critère NIBA à $3\ \mu\text{m}$, on observe une forte diminution de NBD à $1,9\ \mu\text{m}$ aux grands angles de phase. Cependant, NBD à $1,9\ \mu\text{m}$ montre de plus fortes variations que NIBA à $3\ \mu\text{m}$ aux faibles angles de phase.

Afin d'expliquer les variations observées des forces de bande en fonction de la géométrie de mesure, nous superposons sur les mêmes graphiques les valeurs de réflectance dans le continuum avant la bande et au milieu de la bande d'absorption. Pour permettre une comparaison directe des deux comportements, les séries de valeurs sont normalisées à la plus grande valeur à chaque longueur d'onde. La figure 4.31 présente ces graphiques pour la bande à $3\ \mu\text{m}$ (continuum à $2,26\ \mu\text{m}$ et bande d'absorption à $3,4\ \mu\text{m}$) alors que la figure 4.32 présente les mêmes graphiques pour la bande à $1,9\ \mu\text{m}$ (continuum à $1,80\ \mu\text{m}$ et bande d'absorption à $1,92\ \mu\text{m}$).

Les mêmes tendances générales sont observables pour les deux bandes. La BRDF au fond de la bande d'absorption montre une diffusion plus anisotrope et orientée vers l'avant que dans le continuum. Ainsi, en relatif, lorsque l'angle de phase augmente, la réflectance augmente

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

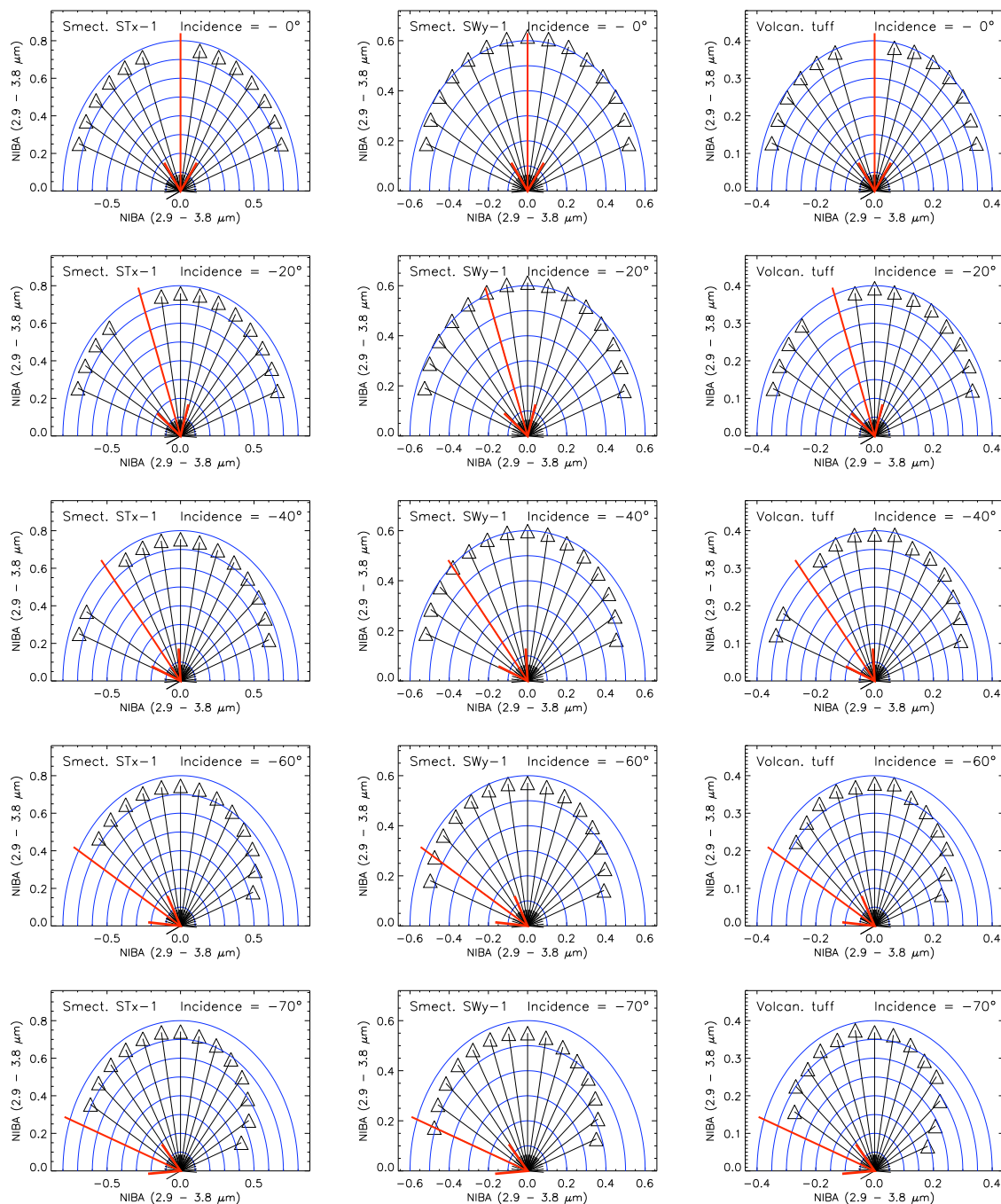


FIG. 4.29: Critère spectral NIBA calculé à partir des spectres en réflectance des trois matériaux préparés sous forme de surface lisse. Colonne de gauche : smectite STx-1 (mesures). Colonne au centre : smectite SWy-1 (modélisation avec $d = 20 \mu\text{m}$ et $g = 0,4$). Colonne de droite : tuff volcanique (mesures). Chaque ligne correspond à une valeur d'angle d'incidence : 0, 20, 40, 60, 70° de haut en bas.

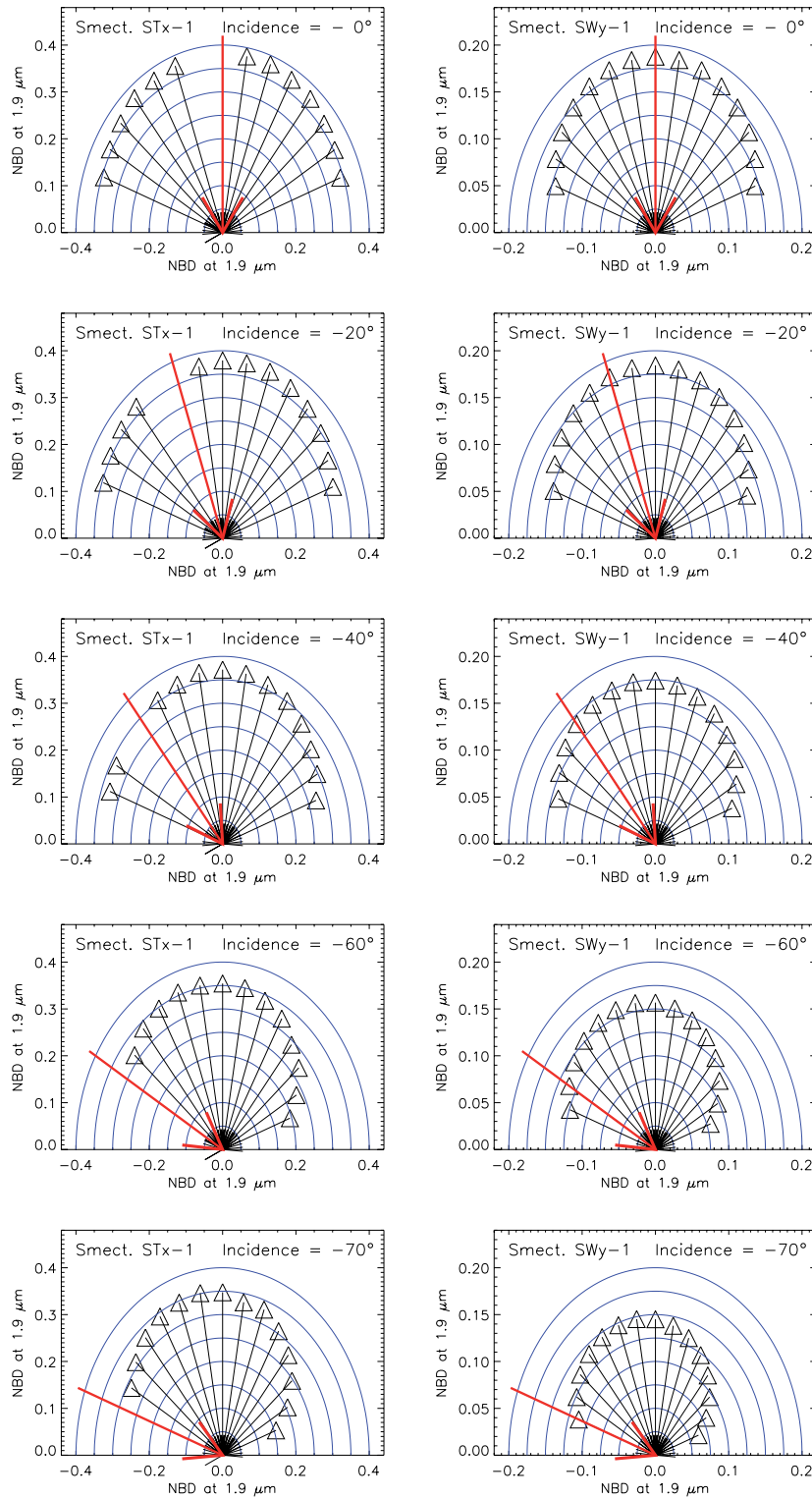


FIG. 4.30: Critère spectral NBD à $1,9 \mu\text{m}$ calculé à partir des spectres en réflectance des trois matériaux préparés sous forme de surface lisse. Colonne de gauche : smectite STx-1 (mesures). Colonne au centre : smectite SWy-1 (modélisation avec $d = 20 \mu\text{m}$ et $g = 0,4$). Colonne de droite : tuff volcanique (mesures). Chaque ligne correspond à une valeur d'angle d'incidence : 0, 20, 40, 60, 70° de haut en bas.

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

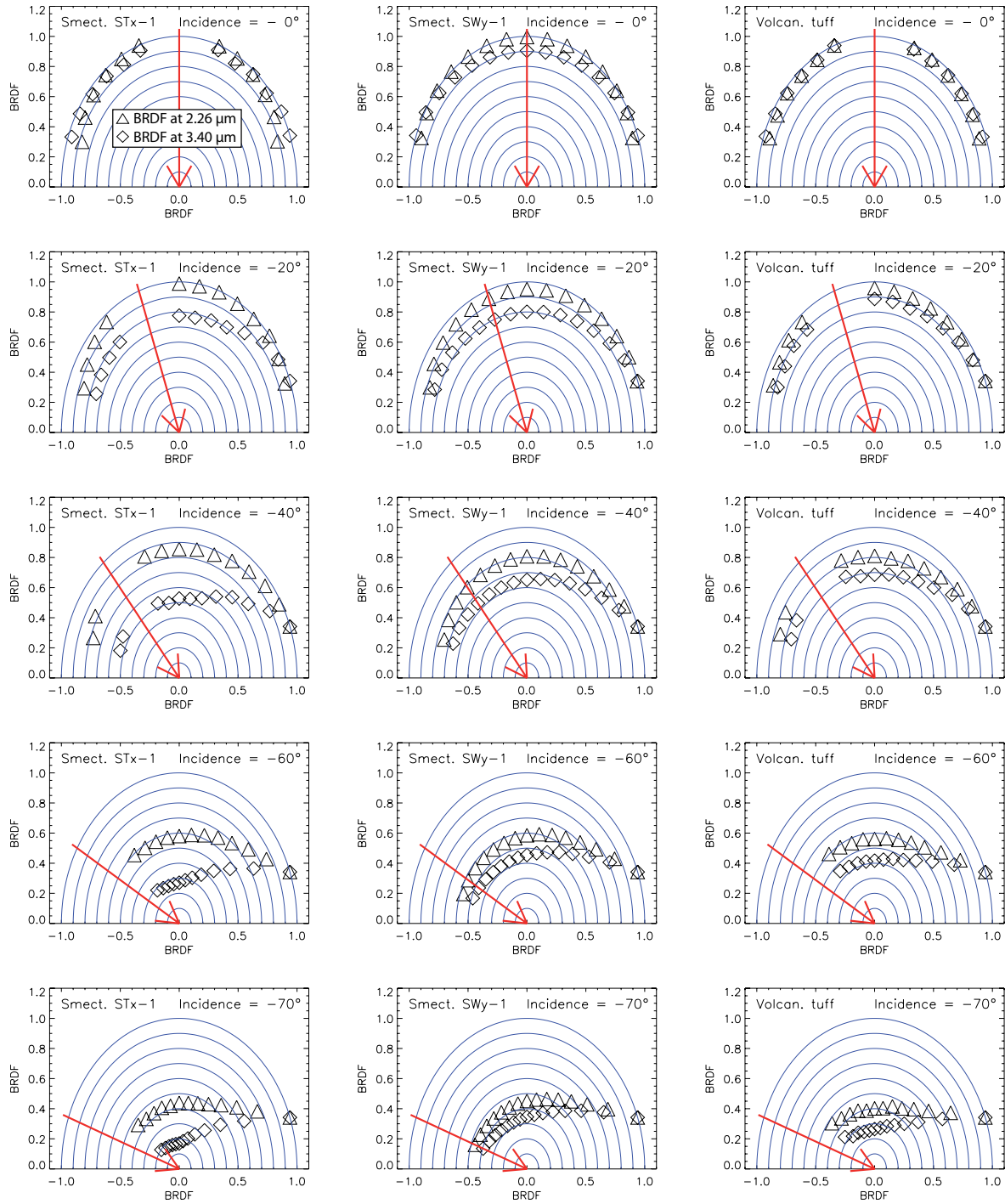


FIG. 4.31: BRDF en coordonnées polaires pour les trois surfaces lisses. La BRDF est représentée à deux longueurs d'onde différentes : $2,26 \mu\text{m}$ (dans le continuum) et $3,4 \mu\text{m}$ (au milieu de la bande d'absorption à $3 \mu\text{m}$). Pour permettre une comparaison directe des formes des BRDF, les séries de valeurs pour chaque longueur d'onde sont normalisées à la valeur la plus élevée au sein de chaque série. Colonne de gauche : smectite STx-1 (mesures). Colonne au centre : smectite SWy-1 (modélisation avec $d = 20 \mu\text{m}$ et $g = 0,4$). Colonne de droite : tuff volcanique (mesures). Chaque ligne correspond à une valeur d'angle d'incidence : 0, 20, 40, 60, 70° de haut en bas.

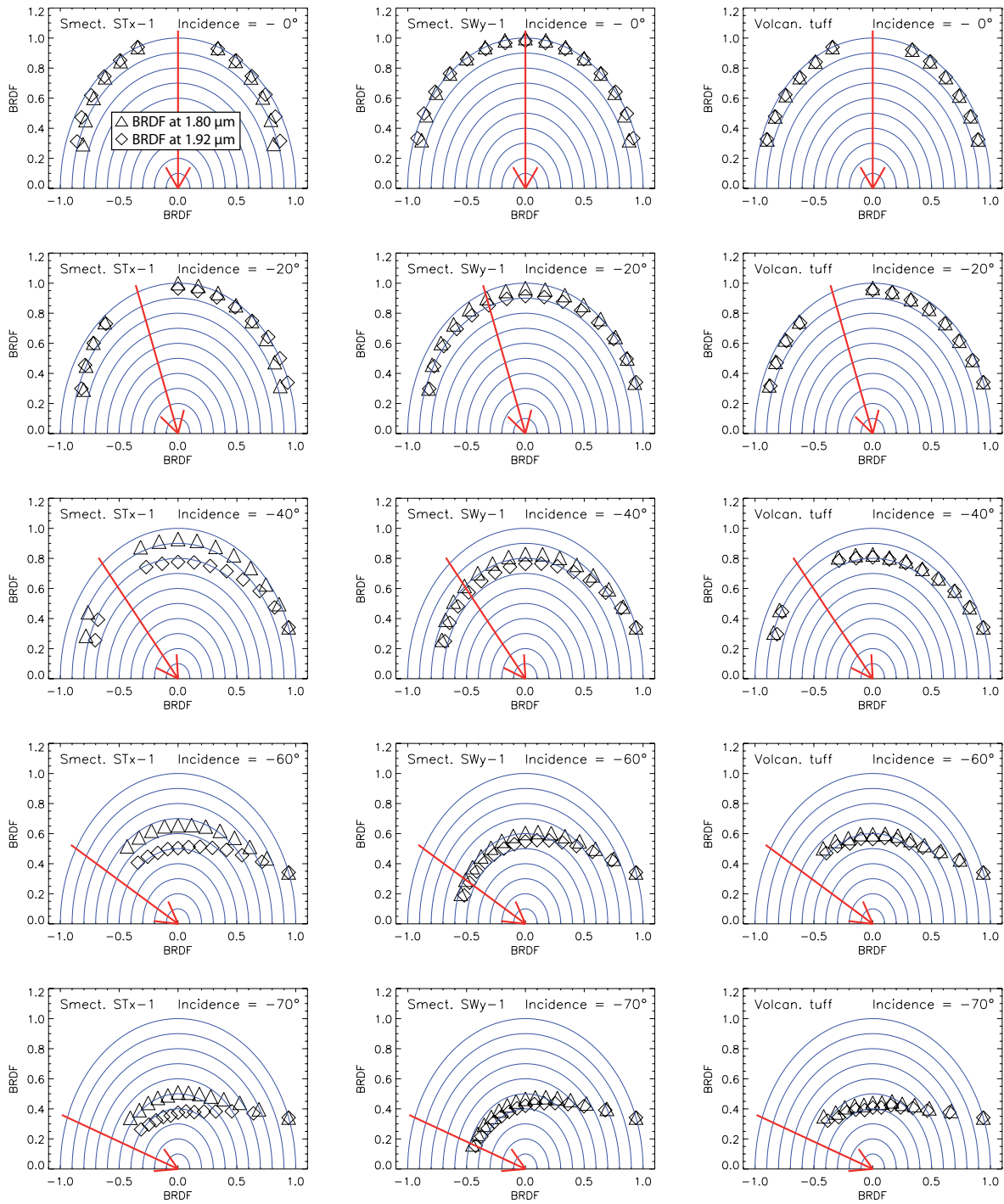


FIG. 4.32: BRDF en coordonnées polaires pour les trois surfaces lisses. La BRDF est représentée à deux longueurs d'onde différentes : $1.80 \mu\text{m}$ (dans le continuum) et $1.92 \mu\text{m}$ (minimum de réflectance dans la bande d'absorption à $1.9 \mu\text{m}$). Pour permettre une comparaison directe des formes des BRDF, les séries de valeurs pour chaque longueur d'onde sont normalisées à la valeur la plus élevée au sein de chaque série. Colonne de gauche : smectite STx-1 (mesures). Colonne au centre : smectite SWy-1 (modélisation avec $d = 20 \mu\text{m}$ et $g = 0,4$). Colonne de droite : tuff volcanique (mesures). Chaque ligne correspond à une valeur d'angle d'incidence : 0, 20, 40, 60, 70° de haut en bas.

plus rapidement au fond de la bande que dans le continuum. Ceci entraîne une réduction du contraste de réflectance entre continuum et bande d'absorption et de son corollaire, la force de la bande.

Un désaccord important entre les résultats des mesures et de la modélisation est mis en évidence pour la bande à $1,9\ \mu\text{m}$ comme pour la bande à $3\ \mu\text{m}$. Les comportements de BRDF dans le continuum et dans la bande sont beaucoup plus proches dans le cas du modèle. Trois effets sont à même d'expliquer cette inconsistance. Premièrement, les absorptions à $1,9$ et $3,4\ \mu\text{m}$ sont plus faibles pour la smectite SWy-1 (modèle) que pour la smectite STx-1 (mesures). Ceci réduit le contraste spectral entre continuum et fond de la bande dans le cas de la smectite SWy-1 et peut donc diminuer l'influence de l'angle de phase. La différence de taille de grains entre le modèle ($d = 20\ \mu\text{m}$) et la smectite mesurée peut aussi contribuer à une différence d'amplitude des effets. Cependant, nous attribuons majoritairement ce désaccord à l'emploi d'un paramètre d'anisotropie : g indépendant de la longueur d'onde. Effet de la taille des grains et dépendance du paramètre g à la longueur d'onde sont traités en détails dans des paragraphes ultérieurs.

L'anisotropie de diffusion majoritairement orientée « vers l'avant » et très accentuée au fond des bandes pourrait paraître contre-intuitive à première vue : à angle de phase élevé, la quantité de photons transmise au travers des grains vers l'avant décroît lorsque l'absorption augmente. Cependant, la contribution relative de la diffusion simple sur les surfaces externes des particules devient également prédominante dans ces conditions. C'est cette contribution qui donne à la BRDF au fond de la bande son anisotropie vers l'avant. Cet effet est également mis en évidence pour des particules isolées de forme irrégulière à l'aide de méthodes de type Monte-Carlo (Grundy *et al.*, 2000).

La figure 4.33 présente la profondeur de bande normalisée (NBD) à $3,2\ \mu\text{m}$ et l'aire intégrée et normalisée de la bande (NIBA) en fonction de l'angle de phase. Les séries de données correspondant aux mêmes angles d'incidence sont distinguées par différents symboles. Il apparaît clairement sur les différents graphiques que l'angle de phase semble être le paramètre qui contrôle au premier ordre les variations de force de bande. Pour une même valeur d'angle de phase, la variabilité associée aux variations d'angle d'incidence ou d'émergence reste minime et n'est significative qu'aux angles de phase les plus faibles.

Les critères calculés à partir des spectres en réflectance (figure 4.33 a,b,c,d) restent pratiquement constants pour des angles de phase inférieurs à 80° . Cependant, aux plus grands angles de phase, BD et NIBA diminuent fortement. La variation relative de NIBA entre 80 et 140° est de 40% pour la smectite STx-1 et de 70% pour le tuff volcanique. La différence entre ces deux échantillons était attendue au vu du comportement de leur BRDF dans le continuum (figure 4.28), le tuff volcanique présentant une BRDF plus anisotrope. En dehors de l'amplitude relative des variations, la forme de la relation entre force de bande et angle de phase apparaît très semblable pour la smectite STx-1 et le tuff volcanique malgré le fait que la bande à $3\ \mu\text{m}$ soit en partie saturée pour la smectite STx-1.

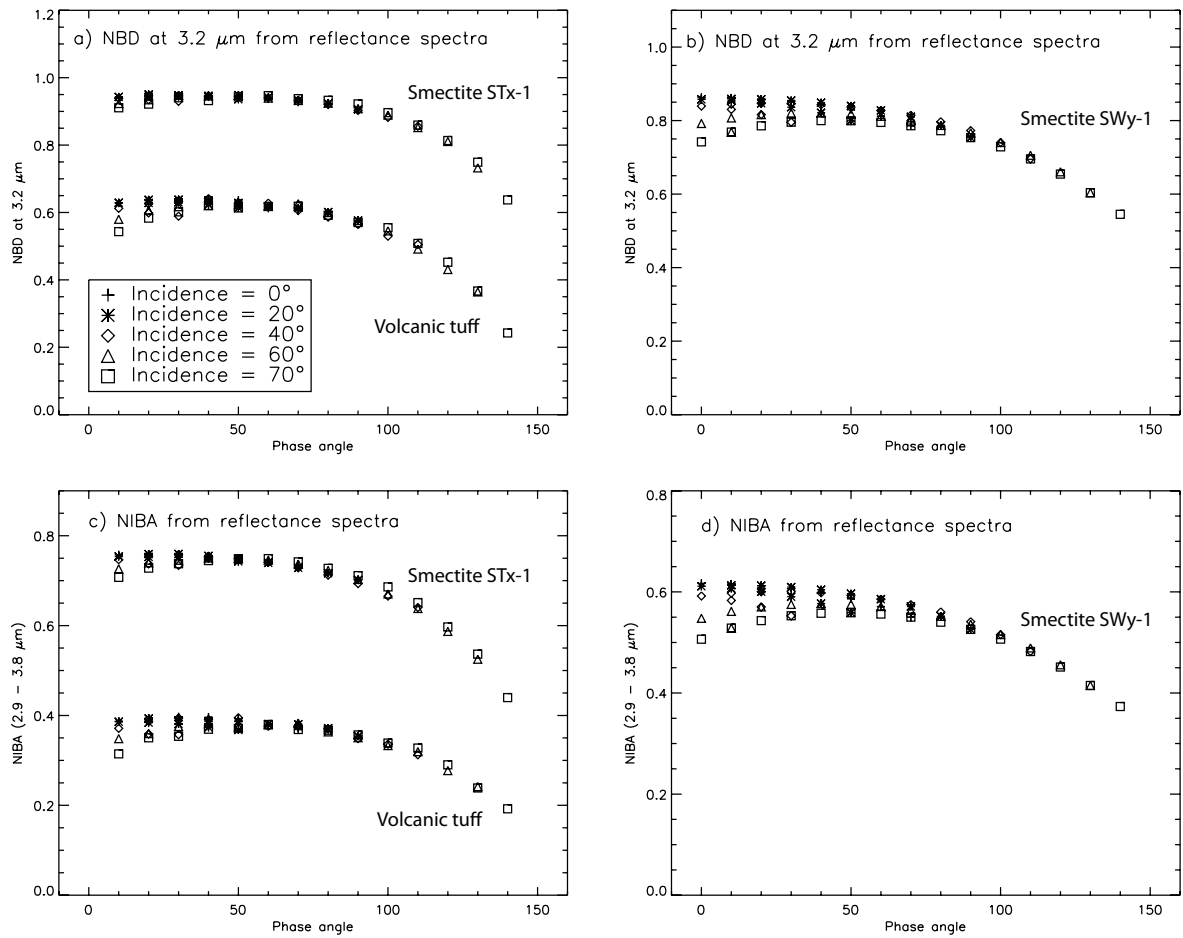


FIG. 4.33: Evolution de la force de la bande à 3 μm en fonction de l'angle de phase. Graphiques a et c : résultats expérimentaux pour la smectite STx-1 (trace du haut) et le tuff volcanique (trace du bas). Graphiques b et d : résultats modélisés pour la smectite SWy-1 ($d = 20 \mu\text{m}$ et $g = 0,4$). Des symboles différents sont utilisés pour distinguer des séries de mesures réalisées avec des angles d'incidences particuliers : voir la légende sur le graphique (a).

La modélisation du transfert radiatif produit des comportements assez proches au premier ordre (figure 4.33 b,d). Néanmoins, des désaccords existent avec les comportements révélés sur les séries de mesures. A faible angle de phase, une plus forte variabilité des valeurs est observée alors que la diminution relative est plus faible aux grands angles de phase, en comparaison avec les mesures. La forme générale de la relation entre force de bande et angle de phase est également différente. La profondeur ou l'aire de bande modélisée décroît continuellement lorsque l'angle de phase augmente alors que les mesures montraient des valeurs constantes aux angles de phase inférieurs à 80°. Comme évoqué précédemment, ces désaccords sont vraisemblablement dus à l'utilisation d'un paramètre d'anisotropie : g indépendant de la longueur d'onde dans le modèle. La plausibilité de cette hypothèse est évaluée dans la suite de cette étude.

La figure 4.34 présente les mêmes relations que la figure 4.33 mais établies avec d'autres critères spectraux, calculés en utilisant les définitions proposées en section 4.1.3. IBA (aire intégrée de la bande à 3 μm, non normalisée au continuum) calculée à partir de spectres en

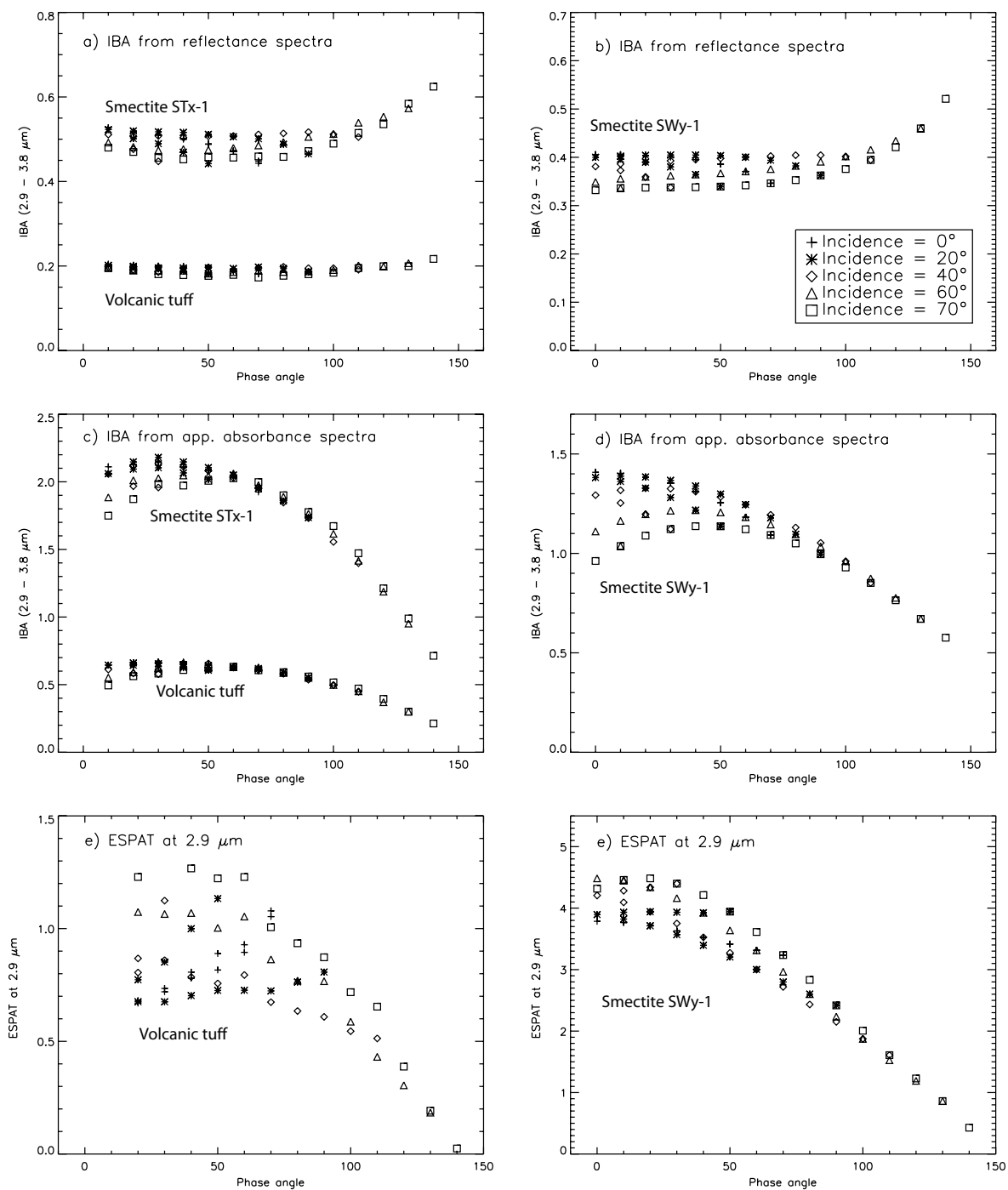


FIG. 4.34: Même légende que la figure 10 mais avec des critères spectraux différents. Graphiques a et c : résultats expérimentaux pour la smectite STx-1 (trace du haut) et le tuff volcanique (trace du bas). Graphique e : résultats expérimentaux pour le tuff volcanique uniquement. Graphiques b, d et f : résultats de modélisation du transfert radiatif pour la smectite SWy-1 ($d = 20 \mu\text{m}$ et $g = 0,4$).

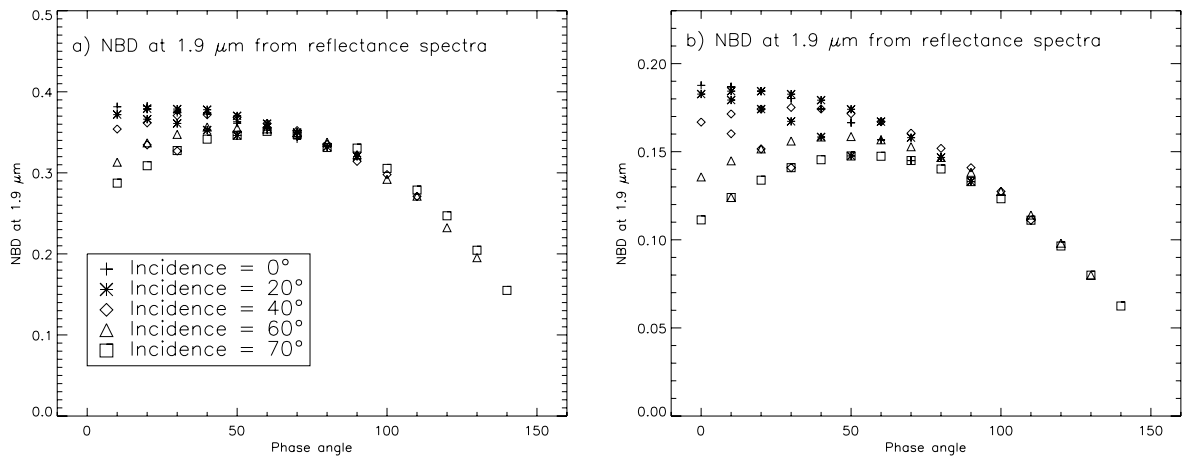


FIG. 4.35: Evolution de la profondeur normalisée (NBD) de la bande à $1,9 \mu\text{m}$ en fonction de l'angle de phase. Graphique a : résultats expérimentaux pour la smectite STx-1. Graphique b : résultats modélisés pour la smectite SWy-1 ($d = 20 \mu\text{m}$ et $g = 0,4$). Des symboles différents sont utilisés pour distinguer des séries de mesures réalisées avec des angles d'incidences particuliers : voir la légende sur le graphique (a).

réflectance (figure 4.33 a,b) montre une dépendance à l'angle de phase très semblable pour les smectites dans le cas des mesures et des modèles. A faible angle de phase, on observe une forte variabilité en réponse aux variations d'angles d'incidence et d'émergence. Pour des angles de phase supérieurs à environ 100° , les valeurs du critère IBA augmentent avec l'angle de phase. L'amplitude des variations relatives est semblable à celles de NBD et NIBA. Au contraire, IBA calculé pour le tuff volcanique ne montre que des variations assez limitées en fonction de l'angle de phase. La différence principale entre smectites et tuff volcanique est l'intensité absolue de l'absorption à $3 \mu\text{m}$ qui est partiellement saturée pour les smectites mais toujours loin de la saturation pour le tuff volcanique.

Le critère IBA calculé à partir des spectres convertis en absorbance apparente (figure 4.33 c,d) montre de fortes variations en fonction de l'angle de phase dans le cas des smectites. Les variations relatives entre faible et fort angle de phase sont accentuées en comparaison avec les critères spectraux calculés sur les spectres en réflectance. Dans le cas du tuff, IBA calculé à partir des spectres en absorbance apparente montre des tendances similaires à celles obtenues avec les critères NBD et NIBA en réflectance. A nouveau, l'intensité absolue de la bande à $3 \mu\text{m}$ est la cause majeure des différences de comportement entre smectite et tuff. Finalement, nous avons calculé le critère ESPAT à $2,9 \mu\text{m}$ à partir de spectres convertis en albédo de diffusion simple en suivant la formule proposée par Milliken et Mustard (2005). Ce critère montre de fortes variations en fonction des angles de phase, d'incidence et d'émergence. Cette forte amplitude de variations relatives est due avant tout à l'hypothèse de comportement lambertien des surfaces nécessaire au calcul de l'albédo de diffusion simple grâce aux formules simplifiées de Hapke (1993).

La figure 4.35 présente l'évolution de la force de la bande à $1,9 \mu\text{m}$ en fonction de l'angle de phase pour les smectite STx-1 (mesures) et SWy-1 (modèle). Seule la profondeur de bande

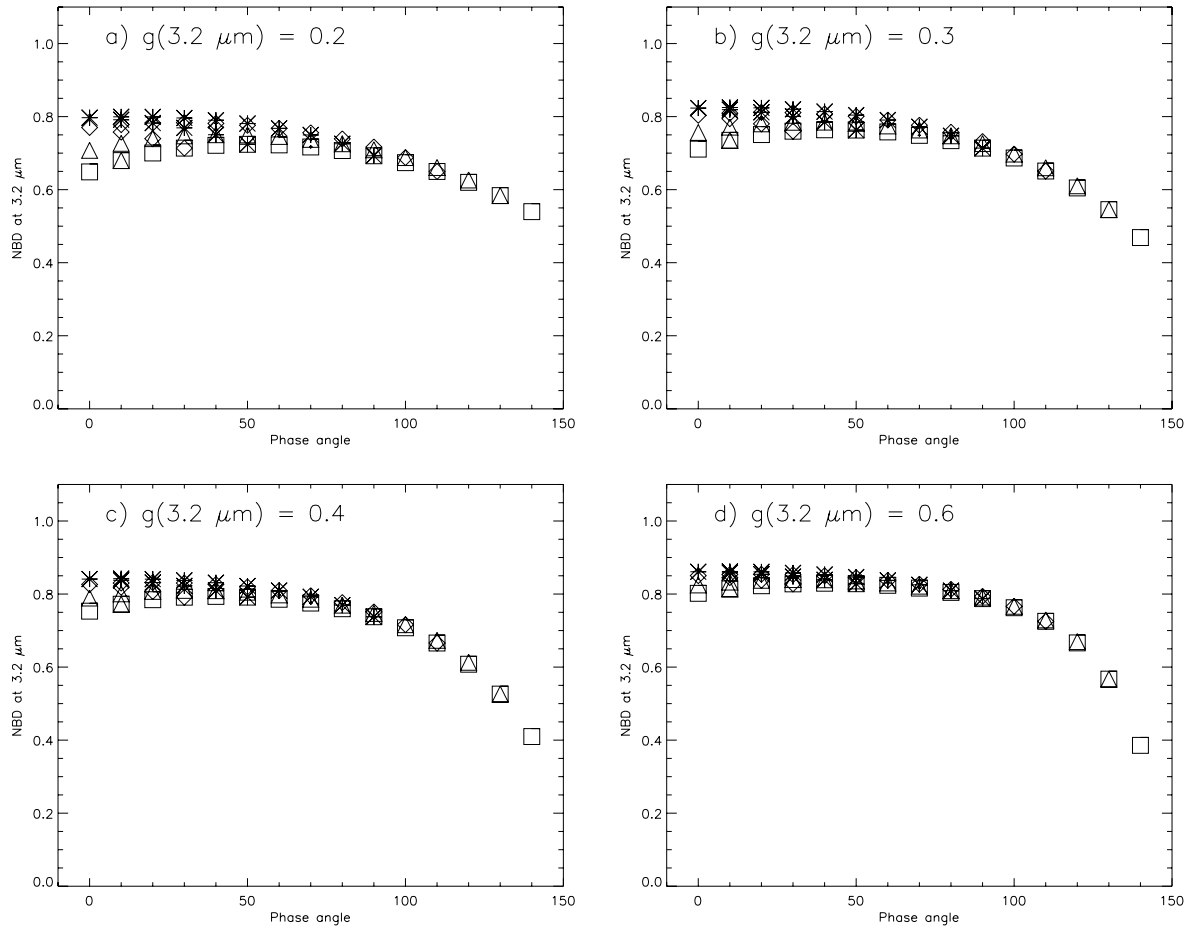


FIG. 4.36: Illustration des effets des variations spectrales du paramètre d'anisotropie : g sur la relation entre profondeur de bande et géométrie de mesure établie par modélisation du transfert radiatif. Les quatre graphiques présentent la profondeur de bande normalisée (NBD) à $3,2 \mu\text{m}$ en fonction de l'angle de phase pour la smectite SWy-1. Le diamètre des particules est maintenu constant : $d = 20 \mu\text{m}$. La réflectance à $2,26 \mu\text{m}$ (continuum) est modélisée avec un paramètre d'anisotropie constant : $g = 0,2$. La réflectance à $3,2 \mu\text{m}$ est modélisée avec un paramètre g variable (croissant de $0,2$ à $0,6$ sur les graphiques a à d).

normalisée (NBD) est calculée à partir des spectres en réflectance. La différence principale avec le cas de la bande à $3 \mu\text{m}$ traité précédemment est la diminution de la force de bande beaucoup plus continue, y-compris à faible angle de phase, pour la bande à $1,9 \mu\text{m}$. On note également une plus forte variabilité à angle de phase donné en fonction des angles d'incidence et d'émergence. Ces deux observations sont valables aussi bien pour les mesures que pour les modèles. Les variations relatives du critère NBD entre faible et fort angle de phase sont du même ordre de grandeur que celles mises en évidence pour la bande à $3 \mu\text{m}$. La profondeur de bande normalisée diminue d'un facteur 2,5 entre 10° et 140° d'angle de phase.

Modélisation avec un paramètre g dépendant de la longueur d'onde

Dans le cas de la modélisation du transfert radiatif, le paramètre libre le plus important eut égard à cette étude est le paramètre d'anisotropie g de la fonction d'Henyeey-Greenstein choisie pour représenter la fonction de phase de la diffusion par les particules isolées. Nous avons pour l'instant calculé les spectres en réflectance de la smectite SWy-1 en utilisant des valeurs différentes mais constantes du paramètre g (entre 0 et 0,8 par pas de 0,1). Néanmoins, il est apparu que cette hypothèse pouvait être la cause de nombreux désaccords entre résultats des modélisations et des mesures physiques. En particulier, il apparaît clairement sur les mesures que l'anisotropie de la diffusion est plus accentuée au fond de la bande que dans le continuum (figures 4.31 et 4.32). Cette observation n'est qu'imparfaitement reproduite par le modèle. Les différences entre comportements mesurés et modélisés de la force de bande sont également attribuées à cette cause. Pour tester cette hypothèse, nous avons calculé le paramètre NBD dans la bande à $3\ \mu\text{m}$ en utilisant des valeurs de g différentes dans le continuum et dans la bande. Dans le continuum, g est maintenu constant : $g = 0,2$ alors qu'il varie entre 0,2 et 0,6 dans la bande. Les valeurs du critère NBD ainsi calculées sont représentées en fonction de l'angle de phase sur la figure 4.36. Lorsque $g(3,2\ \mu\text{m})$ augmente, les variations à faible angle de phase diminuent comparées au cas où $g(3,2\ \mu\text{m}) = g(2,26\ \mu\text{m}) = 0,2$. De plus, toujours lorsque $g(3,2\ \mu\text{m})$ augmente, les variations relatives de NBD entre les angles de phase 80° et 140° augmentent. Par conséquent, les principaux désaccords constatés entre expériences et modélisations (figure 4.34) semblent s'estomper lorsqu'une valeur de g plus élevée est utilisée pour modéliser les longueurs d'onde dans la bande d'absorption.

Surfaces couvertes avec des grains de taille millimétrique

La figure 4.24 présente les photographies de quatre surfaces préparées à partir des fractions de taille de grains : $[50-100\ \mu\text{m}]$ et $[800-1120\ \mu\text{m}]$ du tuff volcanique. Des quantités de plus en plus importantes de grains millimétriques ont été dispersées sur la surface lisse initialement préparée avec les grains fins (« surface lisse » présentée dans les sections précédentes). Toutes les différentes fractions sont obtenues par broyage d'un même matériau initial solide et ont donc vraisemblablement des compositions très similaires. Pour chacune des quatre surfaces, la BRDF à $1\ \mu\text{m}$ est mesurée afin d'étudier la transition entre une surface diffusant la lumière majoritairement vers l'avant et une surface diffusant la lumière majoritairement vers l'arrière (figure 4.37). Ce comportement attendu est aisément observé sur les graphiques en coordonnées polaires. Lorsque les grains de taille millimétrique sont ajoutés sur la surface lisse, la BRDF diminue aux grands angles de phase alors qu'elle augmente dans la direction de la lumière incidente. Nous attribuons ces observations à l'effet des ombres projetées par les grains millimétriques qui diminuent la surface d'échantillon éclairée quand la valeur de l'angle d'incidence augmente. La BRDF à $3,2\ \mu\text{m}$, à l'intérieur de la bande à $3\ \mu\text{m}$, a également été mesurée pour les surfaces 3 et 4 afin de pouvoir comparer ses comportements à ceux d'ores et

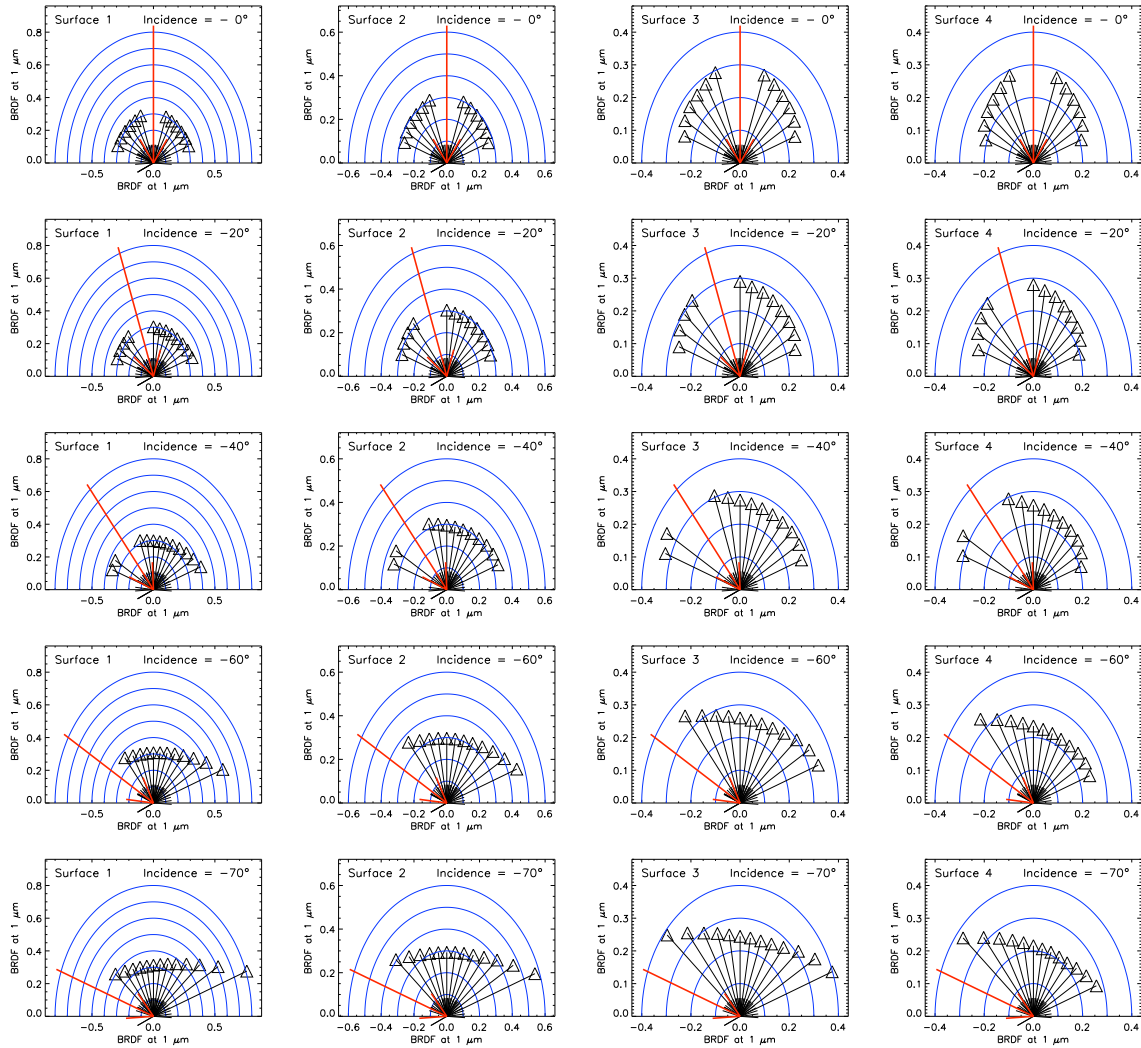


FIG. 4.37: BRDF à $1 \mu\text{m}$ représentée en coordonnées polaires pour les quatre surfaces préparées à partir des deux fractions de taille de grain du tuff volcanique. Voir la figure 1 pour les photographies et les descriptions de ces surfaces. Chaque colonne correspond à une surface différente (ajout progressif de grains larges sur une surface lisse). Chaque ligne correspond à un angle d'incidence particulier : 0, 20, 40, 60, 70°. Le principal effet de l'ajout des grains larges sur la surface lisse est la transition d'une surface diffusant majoritairement vers l'avant à une surface rétrodiffusante en raison du développement des ombres aux grands angles de phase.

déjà présentés pour la surface 1. La figure 4.38 présente les graphiques en coordonnées polaires pour le critère NBD mesuré à $3,2\ \mu\text{m}$ pour les surfaces 1, 3 et 4.

Ces graphiques montrent des comportements très semblables pour les trois surfaces différentes à chaque angle d'incidence. La seule différence notable est une légère diminution de la réduction de NBD aux grands angles de phase lorsque la quantité de grains millimétriques en surface augmente. Cependant, si l'on compare désormais les comportements de la BRDF aux deux longueurs d'onde ($2,26$ et $3,2\ \mu\text{m}$) utilisées pour calculer la profondeur de bande normalisée NBD (figure 4.39), on peut noter de fortes différences de comportement entre les trois surfaces. Néanmoins, il semble que le simple calcul de NBD suffise à normaliser ces différences et entraîne des comportements de la force de bande en fonction de l'angle de phase très semblables.

Ce constat apparaît d'autant plus évident lorsque NBD à $3,2\ \mu\text{m}$ est représentée en fonction de l'angle de phase pour la totalité des mesures (figure 4.40). Les évolutions de NBD avec l'angle de phase apparaissent similaires pour les trois surfaces à l'exception d'une dispersion légèrement accrue des valeurs pour les surfaces 3 et 4. Nous attribuons cette dispersion à l'hétérogénéité des surfaces. Lorsque l'angle d'observation est modifié, la surface « vue » par le détecteur est également modifiée (voir figure 4.24 b pour illustration) et le ratio entre les aires couvertes par des grains fins et des grains millimétriques peut également changer légèrement. Cet effet peut introduire une légère dispersion entre des mesures réalisées avec des angles de phase identiques mais des angles d'émission différents.

Effet de la taille des particules

Grâce au modèle de transfert radiatif, nous sommes en mesure de comparer les variations de force de bande entre différentes géométries pour différentes valeurs de diamètre des particules : d et de paramètre d'anisotropie : g . Les relations entre ces paramètres sont présentées sur la figure 4.41 pour les bandes d'absorption à $1,9$ et $3\ \mu\text{m}$. Sur cette figure, nous représentons la diminution relative de NBD entre deux géométries extrêmes : angle de phase = 0° (incidence = émergence = 0°) et angle de phase = 140° (incidence = 70° et émergence = -70°). La diminution relative de la force de bande décroît lorsque la taille des particule augmente. Pour la bande à $3\ \mu\text{m}$, nous observons de fortes variations relatives pour les plus petites tailles de grains alors que ces variations s'estompent pour les grains les plus grossiers. Ce comportement est également observé mais de façon moins marquée pour la bande à $1,9\ \mu\text{m}$. Ces résultats peuvent être comparés à l'étude détaillée des relations entre force de bande et taille de particules à faible angle de phase proposée en première section de ce chapitre.

Nous avons également réalisé un nombre limité de mesures en laboratoire pour mettre en évidence les effets de la taille des particules de façon expérimentale. Les spectres en réflectance de trois fractions de taille de grains différentes de la smectite SWy-2 ont été mesurés à un angle d'émission fixe (-30°) mais avec un angle d'incidence variant entre 0 et 70° permettant

4. INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DE L'EAU DANS LES MINÉRAUX HYDRATÉS : TEXTURE ET GÉOMÉTRIE DE MESURE

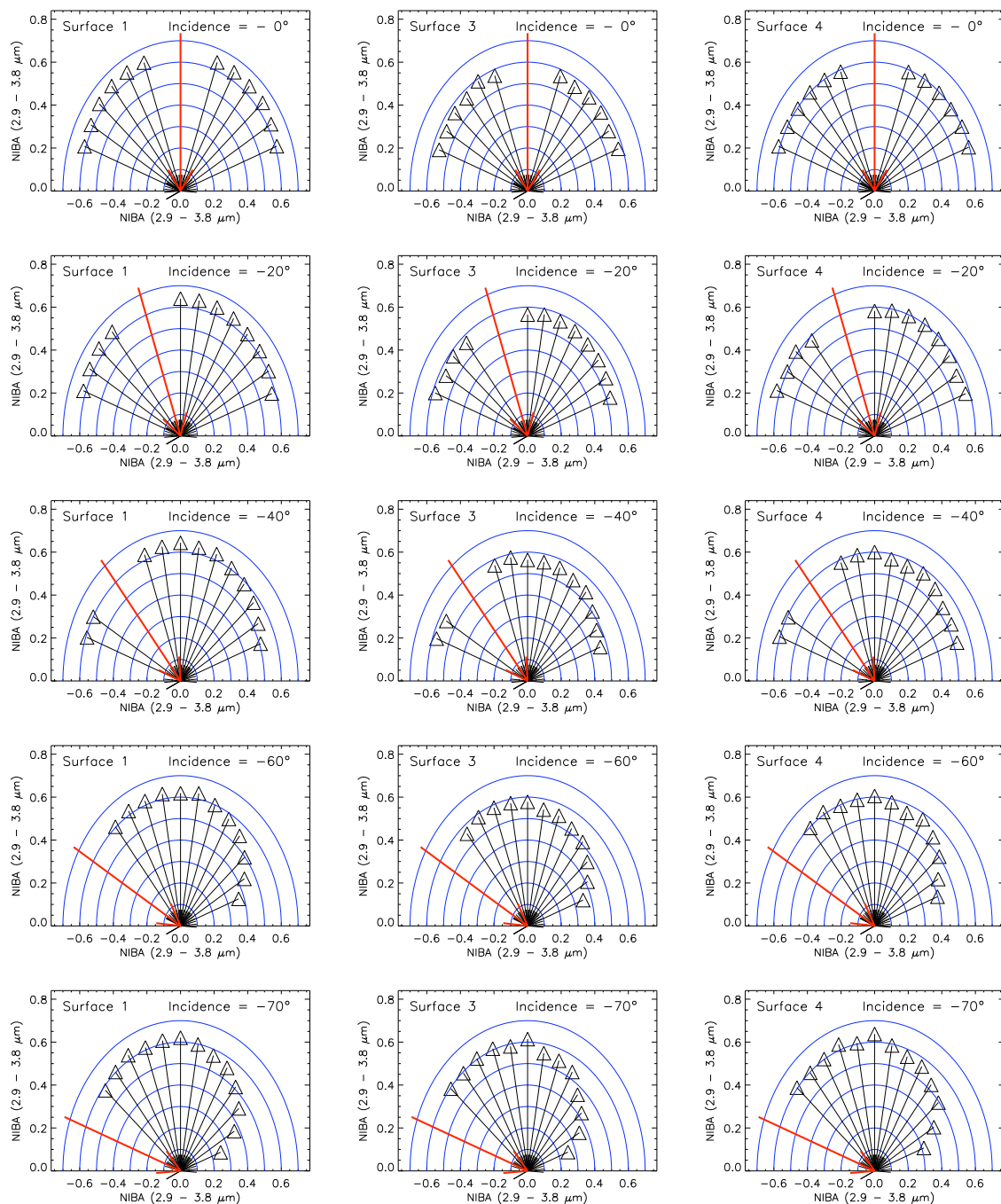


FIG. 4.38: NIBA à 3 μm en coordonnées polaires pour trois des surfaces préparées avec le tuff volcanique. Colonne de gauche : surface lisse préparée avec la fraction de taille de grains fine. Colonne au centre : surface lisse + 0,32 g de grains larges. Colonne de droite : surface lisse + 0,52 g de grains larges. Chaque ligne correspond à un angle d'incidence particulier : 0, 20, 40, 60, 70°.

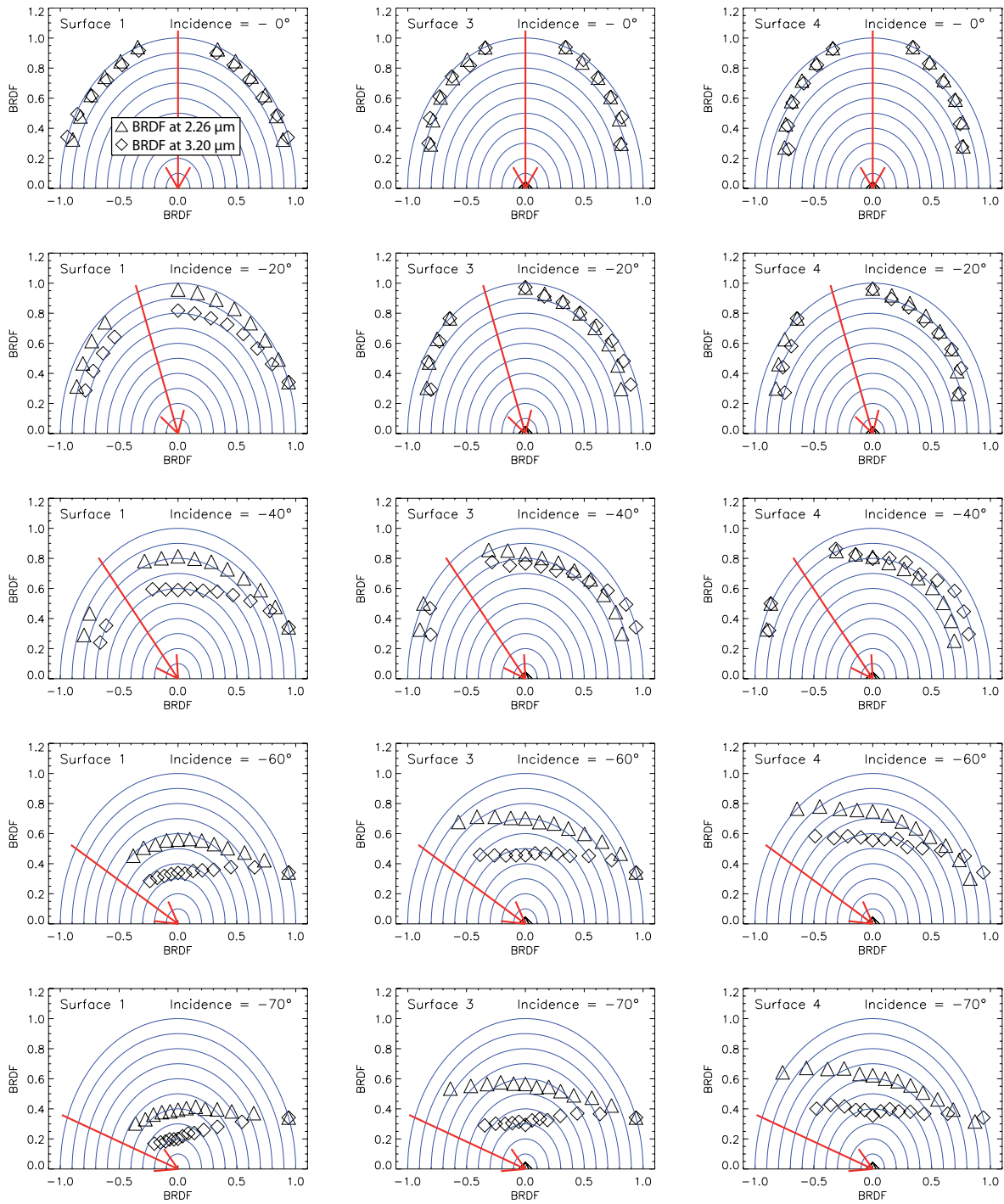


FIG. 4.39: BRDF en coordonnées polaires pour les trois surfaces préparées avec le tuff volcanique. La BRDF est représentée à deux longueurs d'onde différentes : $2,26 \mu\text{m}$ (dans le continuum) et $3,2 \mu\text{m}$ (dans la bande d'absorption). Pour permettre une comparaison directe des formes des BRDF, les séries de valeurs pour chaque longueur d'onde sont normalisées à la valeur la plus élevée au sein de chaque série. Colonne de gauche : surface lisse préparée avec la fraction de taille de grains fine. Colonne au centre : surface lisse + $0,32 \text{ g}$ de grains larges. Colonne de droite : surface lisse + $0,52 \text{ g}$ de grains larges. Chaque ligne correspond à un angle d'incidence particulier : 0 , 20 , 40 , 60 , 70° .

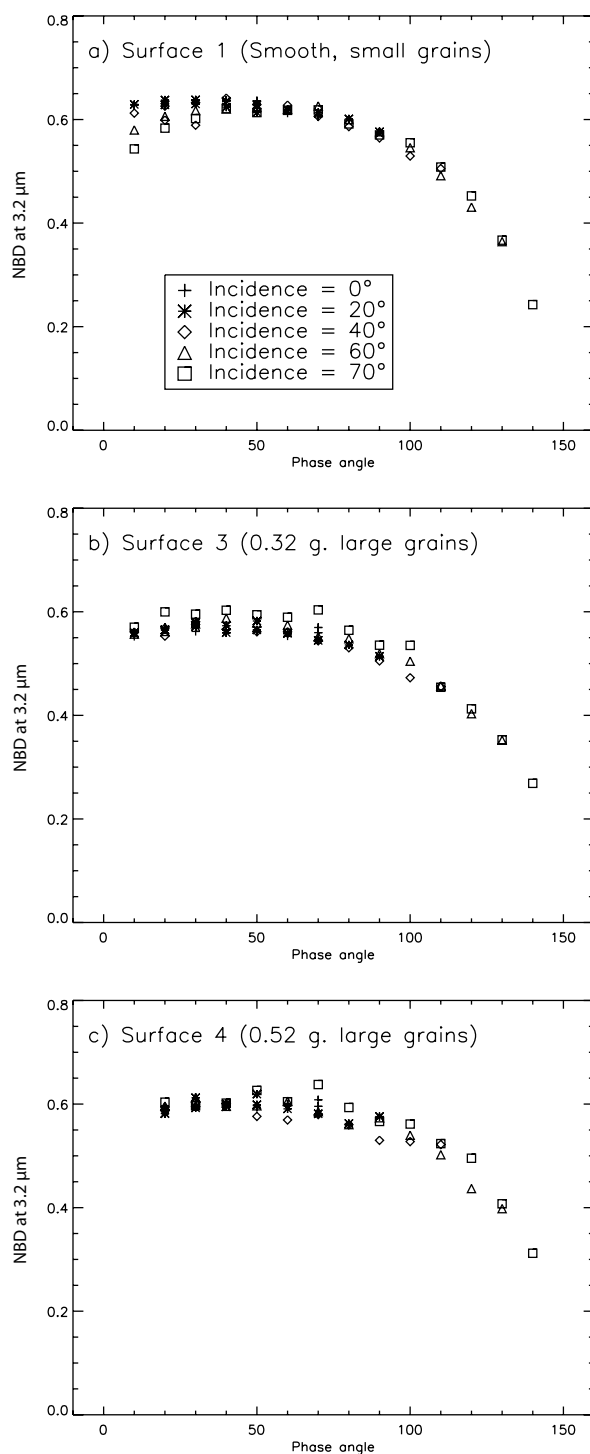


FIG. 4.40: Evolution de la profondeur de bande normalisée (NBD) à 3,2 μm en fonction de l'angle de phase pour les trois surfaces préparées avec le tuff volcanique. (a) : surface lisse. (b) surface lisse + 0,32 g de grains larges. (c) surface lisse + 0,52 g de grains larges.

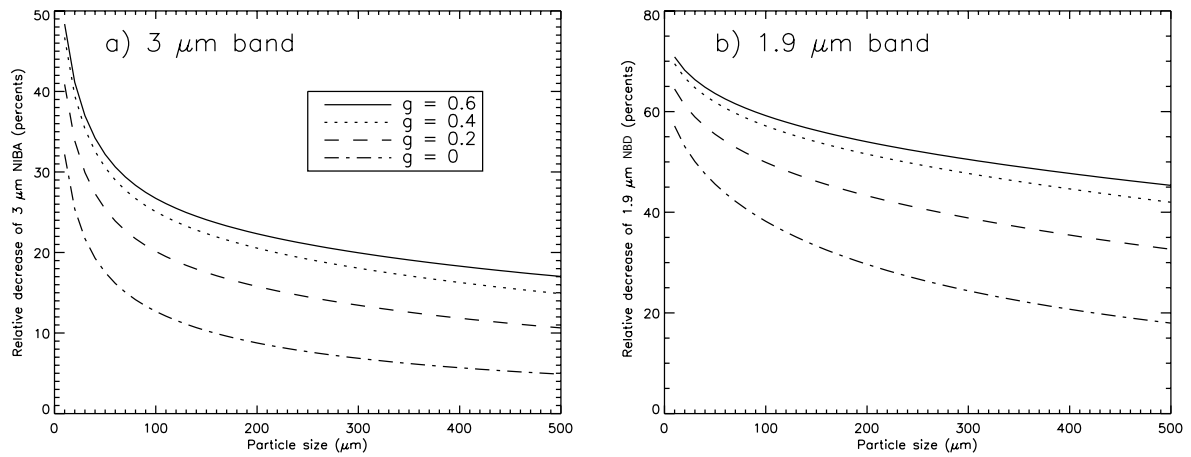


FIG. 4.41: Diminution relative des critères spectraux NIBA pour la bande à 3 μm et NBD pour la bande à 1,9 μm entre les angles de phase : 0 et 140° en fonction de la taille des particules. Résultats de la modélisation du transfert radiatif avec différentes valeurs du paramètre d'anisotropie : g .

	< 25 μm	50 - 100 μm	200 - 280 μm
NBD à 1,9 μm	19.5 %	14.5 %	13,8 %
NIBA à 3 μm	14.7 %	9.7 %	9.2 %

TAB. 4.3: Diminution relative de la force des bandes entre les angles de phase : 30 et 100°. Résultats expérimentaux obtenus avec une smectite : SWy-2.

de faire varier l'angle de phase entre 30 et 100°. Les résultats en terme de variation des forces des bandes sont présentés dans le tableau 4.3.

Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les conclusions principales précédemment obtenues par modélisation : l'amplitude des effets d'angle de phase diminuent lorsque la taille des particules augmente. De plus, comme prévu par la modélisation du transfert radiatif (figure 4.41), les différences sont plus faibles entre la fraction intermédiaire et la fraction la plus grossière qu'entre la fraction la plus fine et la fraction intermédiaire d'environ un ordre de grandeur.

Nous attribuons la réduction de la force de bande à grand angle de phase à la forte anisotropie en diffusion vers l'avant au sein de la bande d'absorption. Cette anisotropie est elle-même causée par la forte diffusion surfacique vers l'avant à angle d'incidence élevé. Lorsque la taille des particules croît, le rapport surface / volume diminue et donc la quantité de photons diffusés vers l'avant à l'issue d'une simple réflexion en surface. Comme l'anisotropie de la BRDF dans la bande d'absorption diminue, l'effet de l'angle de phase sur la force de bande est également atténué.

4.2.5 Discussion et conclusion

Nos résultats expérimentaux mettent en évidence la forte influence de la géométrie de mesure sur les spectres en réflectance bidirectionnelle d'une smectite et d'un tuff volcanique. Le continuum du spectre et les bandes d'absorption sont affectés de façon différentielle par les changements d'angles d'incidence et d'émergence. Les différences relatives de comportement entre continuum et bande sont responsables de fortes variations de la force des bandes, particulièrement aux angles de phase élevés ($> 90^\circ$). L'effet le plus notable sur les spectres en réflectance est la « désaturation »⁵ de la forte bande d'absorption à $3 \mu\text{m}$. L'évolution de la bande à $1,9 \mu\text{m}$, plus faible et toujours loin de la saturation, apparaît relativement semblable dans le cas de la smectite STx-1. La différence principale entre les comportements des deux bandes réside dans les variations plus importantes de la force de bande à $1,9 \mu\text{m}$ pour un angle de phase fixé mais lorsque les angles d'incidence et d'émergence varient. Dans le cas de la bande à $3 \mu\text{m}$, la conversion des spectres en réflectance en absorbance apparente accentue les effets de l'angle de phase : la diminution de la force de bande est plus marquée à angle de phase élevé alors que la dispersion des valeurs est plus importante à faible angle de phase. De façon similaire, la conversion en albédo de diffusion simple utilisant l'hypothèse d'un comportement lambertien de la surface entraîne de fortes variabilités de la force de bande lorsque les angles d'incidence, d'émergence ou de phase varient.

Le comportement général de la BRDF dans le continuum (diffusion majoritairement orientée vers l'avant ou vers l'arrière) n'a curieusement qu'une influence limitée sur la relation entre force de bande à $3 \mu\text{m}$ et angle de phase. On le constate aisément avec les trois types de surfaces préparées avec deux fractions de taille de grains du tuff volcanique. Même lorsque la réflectance dans le continuum passe d'un régime de forte diffusion vers l'avant à un régime de forte diffusion orientée vers l'arrière, nous ne notons qu'une faible diminution du contraste de force de bande entre l'angle de phase le plus faible et l'angle de phase le plus fort (figure 4.40). Ce résultat est intéressant dans le cadre de la télédétection des surfaces planétaires. On peut s'attendre à voir la force de la bande à $3 \mu\text{m}$ diminuer lorsque l'angle de phase augmente et ce d'une façon relativement indépendante de la texture des surfaces, paramètre qui a par contre une influence considérable sur le comportement du continuum. Cependant, ce résultat n'est pour l'instant validé que pour la forte bande à $3 \mu\text{m}$ et pourrait ne pas se révéler valide pour des bandes d'absorption plus faibles. Enfin, nous avons également constaté la forte influence de la taille des particules sur l'amplitude des effets de l'angle de phase sur les forces de bande.

Ces quelques constats se révèlent intéressants pour l'étude de la surface martienne. Les bandes d'absorption de l'eau sont actuellement cartographiées ou l'ont préalablement été par différents instruments (IRS / Mariner 6-7, ISM / Phobos-2, OMEGA / Mars Express et CRISM / MRO). Un des principaux résultats de l'analyse des données OMEGA est la mise en évidence d'un fort gradient latitudinal de la force de la bande à $3 \mu\text{m}$, positif de l'équateur vers les

⁵Néologisme signifiant une perte progressive du caractère saturé ou partiellement saturé d'une bande d'absorption

pôles, interprété comme un enrichissement du régolithe en eau adsorbée ou liée (Jouglet *et al.*, 2007; Milliken *et al.*, 2007). La plupart des observations OMEGA sont obtenues avec un angle d'émission nul (visée au nadir). Néanmoins, l'angle d'incidence varie entre les observations. En moyenne, plus la latitude augmente, plus les régions sont éclairées avec des incidences élevées et donc plus l'angle de phase des mesures augmente. Cette variation d'angle de phase pourrait potentiellement influencer sur la force de la bande à $3\ \mu\text{m}$. Nos résultats indiquent cependant que les variations relatives de la force de bande restent très limitées dans le cas d'observations au nadir (angle de phase inférieur à 100°). Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure un léger artéfact de quelques % sur les valeurs de force de bande calculées à partir des spectres en réflectance. Ceci pourrait entraîner une sous-estimation du gradient de teneur en eau des minéraux car les variations de l'angle de phase engendrent des effets de sens opposé aux variations de teneur en eau des matériaux. Les études des variations saisonnières de l'état d'hydratation du régolithe pourraient aussi être affectées par ces effets de géométrie de mesure car les observations d'une même zone de la surface martienne à des saisons différentes ne sont jamais réalisées sous les mêmes configurations géométriques. Par conséquent, toute observation d'une différence de force de bande entre deux moments de l'année martienne devrait être accompagnée d'une étude des configurations géométriques utilisées pour les mesures afin de vérifier, au moyen des relations empiriques présentées ici, si un simple effet de géométrie de mesure peut ou non expliquer cette différence. Si l'effet de la géométrie de mesure semble critique, nous préconisons l'utilisation de critères spectraux directement élaborés à partir des spectres en réflectance plutôt qu'à partir de spectres convertis en absorbance apparente ou en albédo de diffusion simple. En effet, ces conversions engendrent une amplification des effets de la géométrie de mesure, même à faible angle de phase.

Erard et Calvin (1997) ont publié une comparaison des valeurs de la force de bande à $3\ \mu\text{m}$ mesurées sur les mêmes zones de la surface martienne à vingt années d'intervalle par les instruments IRS puis ISM. Les profondeurs de bande à $3\ \mu\text{m}$ mesurées par les instruments IRS sont toujours plus élevées de 15% en moyenne par rapport aux valeurs mesurées par l'instrument ISM. Les auteurs attribuent ce changement à la différence de géométrie de mesure entre les observations : angle de phase $> 55^\circ$ pour IRS et angle de phase $< 5^\circ$ pour ISM. Nos résultats ne supportent pas une telle interprétation car nous observons toujours une diminution de la force de la bande à $3\ \mu\text{m}$ lorsque l'angle de phase augmente. D'autres effets tels que les variations de la teneur en eau des matériaux ou de la teneur en aérosols de l'atmosphère sont donc à considérer.

La modélisation du transfert radiatif permet de reproduire convenablement les comportements des forces des bandes d'hydratation observés expérimentalement. Cependant, l'utilisation d'un paramètre d'anisotropie de diffusion par les molécules isolées : g indépendant de la longueur d'onde dans le modèle entraîne de nombreux désaccords avec les mesures effectuées. L'accord entre modélisation et expérimentation est grandement amélioré si le paramètre g varie entre le continuum du spectre et la bande d'absorption.

Ces résultats confirment le besoin de mesures de la BRDF de différents matériaux sur de larges gammes de longueur d'onde, aussi bien en laboratoire que sur les surfaces planétaires. Dans le cas de la surface martienne, l'instrument CRISM (Murchie *et al.*, 2007) a d'ores et déjà permis d'acquérir de telles mesures sur une gamme spectrale large (du visible jusqu'à 4 μm) et des centaines de canaux spectraux. Ce jeu de données aidera certainement à déterminer les relations entre les forces des bandes à 1,9 et 3 μm et les angles d'incidence, d'émergence et de phase pour les différents types de matériaux de la surface martienne. Néanmoins, il est toujours délicat de séparer les effets de diffusion de la lumière par les aérosols atmosphériques et les effets de la diffusion non lambertienne par les surfaces. Des mesures en laboratoire sur des analogues aussi représentatifs que possible des surfaces martiennes seront donc toujours particulièrement utiles pour l'interprétation des données.

4.2.6 Une utilisation annexe de ces mesures

Si le principal objectif de cette étude était de déterminer les relations entre géométrie de mesure et force des bandes d'hydratation, les mesures de BRDF réalisées dans le continuum ont également été ultérieurement utilisées dans un but différent. Ces mesures, accompagnées d'un nombre limité d'expériences complémentaires menées avec des matériaux et des textures différents ont permis de comparer les anisotropies de la diffusion de la lumière par les surfaces et par les aérosols atmosphériques. Ces résultats sont présentés et discutés par Vincendon *et al.* (2008) : « Yearly and seasonal variations of low albedo terrains on Mars in the OMEGA/Mex dataset : constraints on aerosols properties and dust deposits », article sous presse dans *Icarus*.

Développement du dispositif expérimental SERAC

5.1 Objectifs scientifiques et schéma général

5.1.1 Contexte scientifique

Une grande partie du contexte scientifique autour du développement de l'expérience SERAC (Spectroscopie en Réflexion sous Atmosphère Contrôlée) a déjà été détaillée dans les chapitres précédents. Il s'agit notamment de l'identification de différentes familles de minéraux hydratés à la surface de Mars (chapitre 1, section 2), en particulier grâce à la spectroscopie infrarouge en réflexion (chapitre 2, section 2 et chapitre 3, section 1) et de la question des échanges d'eau entre atmosphère et régolithe martien (chapitre 1, section 3). Au chapitre 2, plusieurs travaux expérimentaux portant d'une part sur la thermodynamique (section 1) et d'autre part sur la spectroscopie (section 2) des associations entre eau et minéraux ont été décrits. Ces travaux occupent une place importante dans les études du cycle de l'eau à la surface de Mars décrites au chapitre 1. L'expérience SERAC est destinée à réaliser simultanément les deux types de mesures précédemment évoqués : les spectres en réflectance dans les gammes spectrales du visible et du proche-infrarouge sont acquis sous des conditions de température et de pression relative en vapeur d'eau parfaitement contrôlées et représentatives de la surface martienne. Il est ainsi possible d'obtenir les teneurs en eau des minéraux en fonction des conditions environnementales à l'équilibre (isothermes d'adsorption et de désorption) ainsi que les spectres et cinétiques d'adsorption correspondants. Nos études expérimentales s'inscrivent donc dans la continuité des différentes études spectroscopiques et thermodynamiques précédemment menées à bien. Citons en particulier les quelques études spectroscopiques entreprises sous des conditions environnementales martiennes (Bishop *et al.*, 1994; Bishop et Pieters, 1995; Prieto-Ballesteros *et al.*, 2007; Cloutis *et al.*, 2008) et les travaux concernant les cinétiques de désorption mesurées par spectroscopie en réflectance diffuse par Richard *et al.* (2006). Mentionnons pour finir les travaux de Rinnert (2004) qui a développé un système de mesure qui est sur de nombreux points similaire au notre bien que les choix techniques et le contexte scientifique soient résolument différents. Nous serons amenés à discuter de ces résultats par la suite.

5.1.2 Cahier des charges

J'ai finalisé la version initiale du cahier des charges en avril 2006. Ce cahier des charges a été établi pour répondre aux problématiques scientifiques détaillées dans le paragraphe précédent. Ce cahier des charges comportait cinq points, fidèlement reproduits ci-dessous :

- Mesurer les spectres en réflectance dans le visible et le proche infrarouge de divers matériaux analogues planétaires sous des conditions de température, de pression et de composition atmosphérique (essentiellement pression partielle en eau) contrôlées.
- Parvenir à éliminer totalement l'eau adsorbée à la surface des grains du matériau étudié afin de réaliser des spectres en réflectance de matériaux « secs ».

- Simuler des variations naturelles de propriétés physiques à la surface de Mars : cycles journaliers et saisonniers de température et de pression partielle en eau. Mesurer la réponse spectrale des bandes d'hydratation dans le proche infrarouge.
- Réaliser des mesures précises d'isothermes et d'isobares d'adsorption et de désorption d'eau sur les minéraux. Coupler ces études avec les mesures simultanées des profondeurs des bandes d'hydratation dans le proche-infrarouge.
- Réaliser les mesures spectrales sous conditions contrôlées sous toutes les géométries de mesure permises par le spectro-gonio-radiomètre.

5.1.3 Schéma général

Le schéma général envisagé dès le départ consiste en une enceinte dans laquelle on place le volume d'échantillon minimal nécessaire pour réaliser les mesures spectroscopiques. Cette enceinte est fermée sur le dessus par une interface optique permettant de réaliser les spectres en réflexion dans le visible et le proche infrarouge. L'enceinte peut être pompée sous vide secondaire (10^{-6} mbar) dynamique afin de déshydrater l'échantillon. Pour ce faire, on doit également pouvoir chauffer l'échantillon à la température la plus élevée possible. Par la suite, l'échantillon devra être maintenu à des températures comprises entre $+20^{\circ}\text{C}$ et la température la plus froide possible. Des quantités précises de vapeur d'eau sont alors introduites dans l'enceinte. Ces quantités sont mesurées grâce à la connaissance du volume source et de la pression initiale en vapeur d'eau. De la même manière, on mesure précisément la pression résiduelle en vapeur d'eau une fois l'équilibre atteint. Un spectre infrarouge en réflexion est mesuré après chaque injection et équilibre. La procédure d'injection est alors répétée jusqu'à atteindre la pression en eau la plus proche possible de la pression de saturation.

La figure 5.1 représente le schéma général que j'avais esquissé en avril 2006. La comparaison avec les solutions techniques finalement retenues montre de nombreuses différences dues aux discussions, études préalables et aux tests ultérieurs. Néanmoins, la solution retenue reste assez proche du schéma général initial.

5.2 Développement technique

Les premières réflexions sur les solutions techniques envisageables ont été menées à partir du cahier des charges précédemment décrit en mai 2006 en compagnie d'Olivier Brissaud et Bernard Schmitt. Ces réflexions ont duré quelques mois et ont nécessité quelques études préalables relatées dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre. Elles ont abouti à l'élaboration d'un schéma général définitif en juillet 2006. Grâce aux financements du PNP (Programme National de Planétologie de l'INSU, CNRS) et du CNES, nous avons pu réaliser les premières commandes de matériel au cours de l'été 2006. Les différentes pièces ont été usinées et livrées

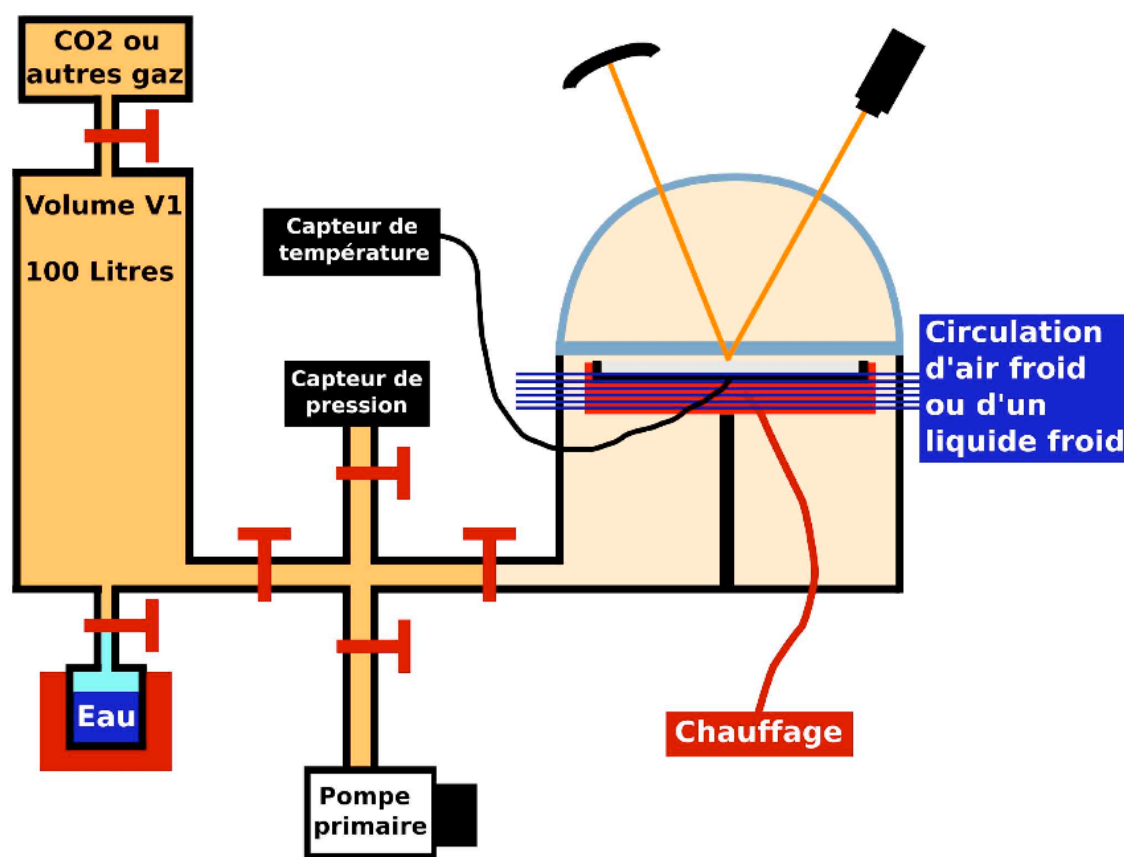


FIG. 5.1: Ebauche de schéma général du dispositif expérimental SERAC imaginé à la suite de la rédaction du cahier des charges en avril 2006.

aux mois de septembre et octobre. Nous avons réalisé l'assemblage initial entre le mois de novembre et le mois de décembre 2006.

5.2.1 Etudes préalables

Dimensionnement

Le dimensionnement des différents volumes (enceinte, échantillon, volume destiné à contenir la vapeur d'eau. . .) a été réalisé en élaborant un modèle au premier ordre du fonctionnement du dispositif. J'ai simulé numériquement le principe des mesures envisagées en utilisant des lois thermodynamiques simples (gaz parfaits) et les isothermes d'adsorption – désorption publiées par Jänchen *et al.* (2006). Ce modèle m'a permis de déterminer les gammes de volumes à utiliser pour pouvoir réaliser les mesures avec une précision et une facilité optimales.

Interface optique

Un des éléments les plus critiques du système expérimental développé est l'interface optique séparant l'intérieur et l'extérieur de la cellule. Les contraintes liées à la spectroscopie et celles liées au maintien d'un excellent vide statique se combinent et ne laissent que peu de liberté dans le choix du matériau. Le saphir (Al_2O_3 cristallin) apparaît comme le seul matériau capable de satisfaire à tous les critères. Il est parfaitement transparent dans la gamme spectrale étudiée et possède d'excellentes propriétés mécaniques contrairement aux solides ioniques (CaF_2 ou KBr) souvent utilisés en infrarouge.

Le choix de la géométrie de l'interface optique a été plus difficile que le choix du matériau. En effet, une forme en dôme semblait de prime abord indispensable pour conserver une bonne précision photométrique sur une large gamme d'angle de phase. Cependant, de tels dômes en saphir restent délicats à produire et sont par conséquent extrêmement onéreux. Il convenait donc dans un premier temps de comparer les performances d'une vitre et d'un dôme en saphir avant d'opter éventuellement pour la solution du dôme. La société « RSA, Le Rubis SA »¹ nous a aimablement fourni un dôme et une vitre de 7 cm de diamètre afin de pouvoir réaliser des tests. Ces tests ont consisté à réaliser des mesures de BRDF sur la référence Spectralon® et une argile ainsi que des mesures spectrales sur l'argile avec l'une ou l'autre des interfaces optiques afin de comparer avec les mesures sans interface. Les résultats de ces tests sont résumés par deux planches de figures reproduites dans le manuel technique du dispositif SERAC. La conclusion de ces séries de tests est que la vitre en saphir est appropriée pour les mesures à angle de phase faible à modéré alors que le dôme en saphir est approprié pour des angles de phase modérés à élevés. Comme le cas des grands angles de phase ne concerne a priori que très peu l'étude envisagée, nous avons fait le choix de la vitre en saphir.

5.2.2 Conception et assemblage.

Enceinte

Une étude complète de l'enceinte a été réalisé par Olivier Brissaud à partir du cahier des charges précédemment décrit (paragraphe 1.1.2). La figure 5.2 présente une coupe de l'enceinte permettant d'observer sa structure. L'usinage des pièces à partir de ces plans a été confié à la société « EMMF »² alors que les vitres en saphir ont été réalisées par la société « RSA, Le Rubis SA ». L'assemblage a débuté fin 2006.

La température de l'échantillon est régulée grâce à la pièce bleue en aluminium (support du porte échantillon) qui est équipée d'une sonde de température (thermomètre résistif Pt100) installée immédiatement sous sa surface. Une résistance chauffante de 100 W est placée à la

¹SA RSA, La Rubis SA, 38560, Jarrie / Grenoble.

²SARL EMMF, 38000 Grenoble

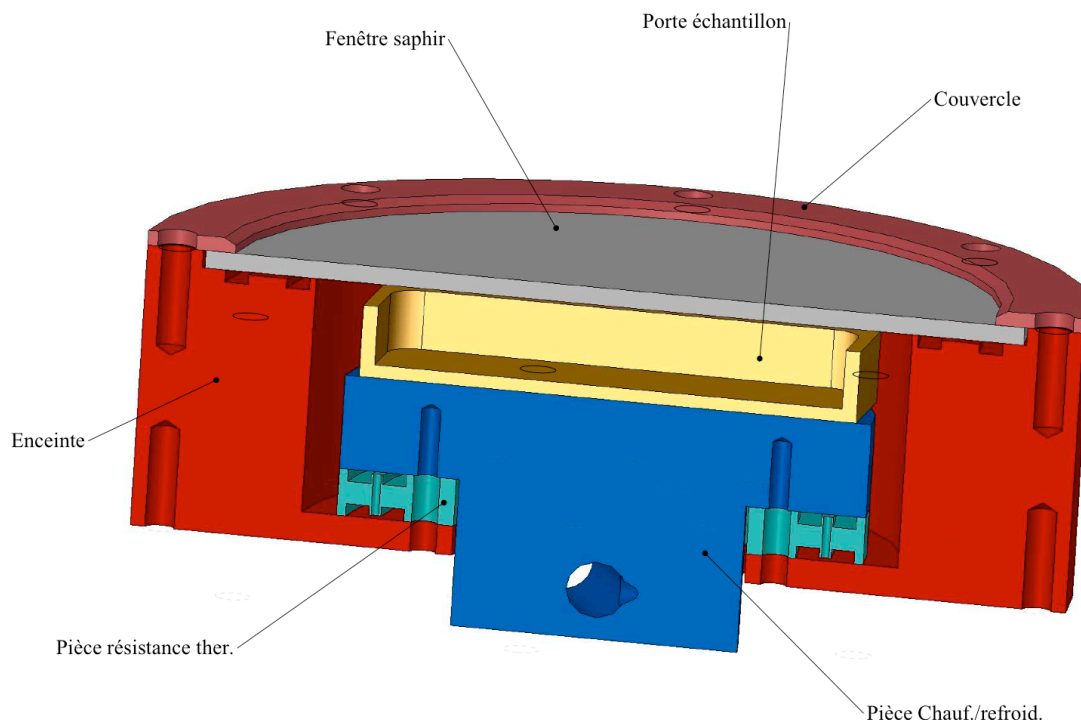


FIG. 5.2: Vue en coupe de la cellule en cours de développement. La pièce rouge (« enceinte ») est réalisée en acier inoxydable. Le porte-échantillon (jaune) et son support (bleu) sont en aluminium. La pièce verte est en téflon. Plans et figure réalisés par Olivier Brissaud.

base de cette même pièce, dans la cavité visible sur la figure. Enfin, un dispositif thermo-électrique amovible (élément Pelletier équipé d'un radiateur et d'un ventilateur) peut être maintenu sous cette pièce afin de la refroidir. Le maintien se fait par deux vis et le contact thermique est optimisé par l'application d'un mince film de graisse thermique. Ce dispositif est ôté avant toute phase de chauffage à plus de 80°C, température à laquelle l'élément Pelletier est détérioré. La régulation est effectuée par un contrôleur PID qui peut être programmé pour obtenir des températures fixes, des rampes, des cycles... Le contrôle se fait via la puissance injectée dans la résistance chauffante, le dispositif de refroidissement étant alimenté de façon indépendante. Le support du porte échantillon est isolé thermiquement de l'enceinte grâce à la pièce en téflon.

L'assemblage de l'enceinte se fait grâce à des joints toriques en Viton® placés entre la vitre et l'enceinte et de part et d'autre de la pièce en téflon. La perméation (diffusion) des gaz au travers du Viton® ne permet pas de maintenir un vide statique poussé sur les longues périodes de temps nécessaires à nos mesures. Aussi, après une première série d'essais non concluants, nous avons modifié la structure de la cellule en conséquence. Tous les joints toriques ont été doublés, installés dans deux rigoles concentriques. Cette disposition est facilement visualisée sur la figure 5.2. Un système de pompage primaire dynamique a été installé afin de pomper en permanence le volume situé entre chaque série de deux joints concentriques. Cette modification

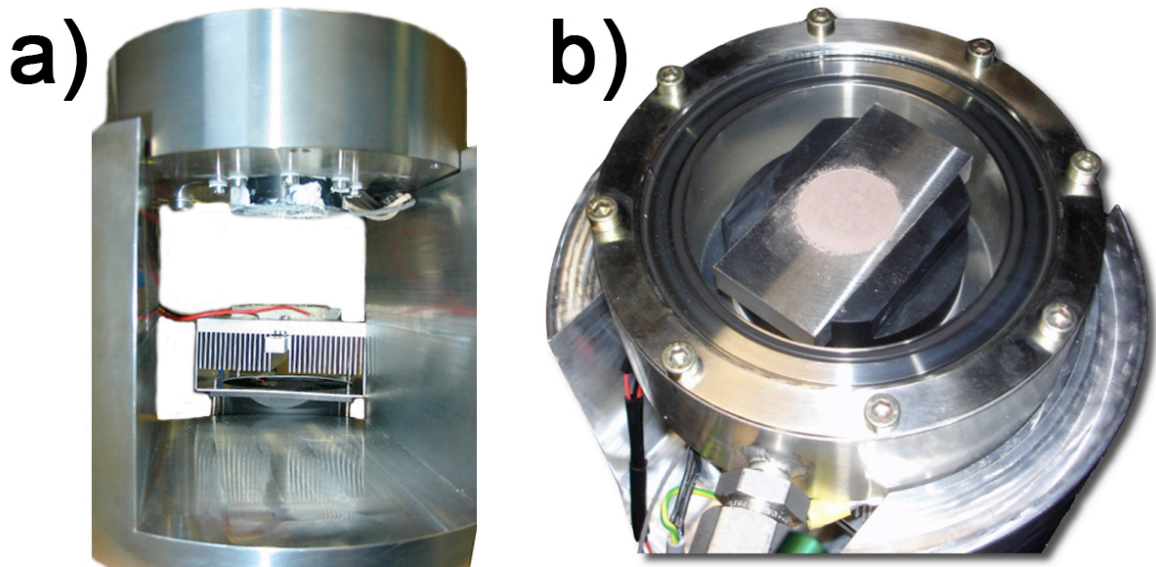


FIG. 5.3: Deux vues de l'enceinte « SERAC ». a) Vue de dessous de l'enceinte sur son support. La pièce noire enduite de graisse thermique blanche est le support du porte échantillon. L'ensemble amovible de refroidissement est bien visible derrière le support. b) Vue de dessus. On retrouve la pièce noire, support du porte échantillon ainsi qu'un échantillon dans son support.

a permis de garantir une excellente qualité de vide statique, bien supérieure à la limite imposée par notre cahier des charges.

L'enceinte est posée sur un support en acier permettant d'une part l'accès au dessous de l'enceinte et d'autre part son positionnement parfait sur le spectro-gonio-radiomètre. La figure 5.3 présente une vue de l'enceinte sur son support par dessous et une vue par dessus. Certains des éléments décrits précédemment y sont bien visibles.

L'enceinte décrite jusqu'à présent ne représente qu'une petite partie de la facilité expérimentale développée. Cette enceinte est en effet reliée à un système permettant la mise sous vide, la mesure de la pression et les injections de vapeur d'eau. Un certain nombre de boîtiers électroniques sont également nécessaires au fonctionnement de l'instrumentation. La figure 5.4 présente l'ensemble des différentes parties évoquées avant et après l'installation en chambre froide. Afin de garantir la possibilité d'installation et de désinstallation rapide sur le spectro-mètre, nous avons installé la majorité de l'instrumentation sur un chariot à roulettes. Seuls la pompe primaire et les boîtiers d'alimentation du système de refroidissement actif de l'échantillon en sont exclus mais sont facilement transportables par ailleurs.

L'utilisation de la facilité expérimentale SERAC en chambre froide à des températures négatives nécessite quelques adaptations. L'électronique de mesure doit en effet être maintenue à une température supérieure à 15°C d'une part et aussi stable que possible d'autre part. J'ai donc construit un caisson en mousse isotherme autour de la partie basse du chariot qui contient toute l'électronique. Un système de chauffage à l'intérieur du caisson permet de compenser les inévitables pertes de chaleur.

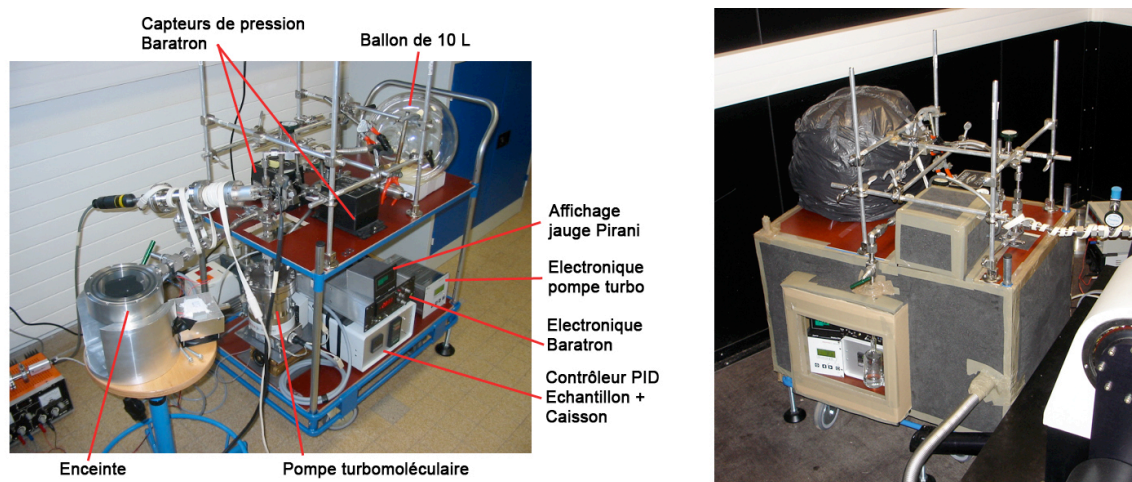


FIG. 5.4: Dispositif expérimental SERAC. Photo de gauche : avant installation en chambre froide. Photo de droite : installation de SERAC en chambre froide. Un caisson en mousse isotherme a été construit autour du chariot afin de maintenir la température intérieure constante à 20°C.

Contrôleurs PID

Il a déjà été mentionné que la température de l'échantillon était régulée grâce à un contrôleur PID. Un autre de ces contrôleurs est installé dans le même boîtier (figure 5.4). Il a pour rôle de maintenir la température constante à 20°C dans le caisson construit autour du chariot. Pour ce faire, il commande une résistance chauffante placée dans le caisson. Ce contrôleur commande également un relais de sécurité qui coupe l'alimentation générale de l'ensemble des instruments en cas de surchauffe, situation pouvant survenir en cas d'arrêt inopiné des chambres froides.

Capteurs de pression MKS Baratron

Deux capteurs de pression absolus, MKS Baratron série 390 HA, fonctionnent sur deux gammes de pression différentes. Un capteur dit « 100 Torr³ » mesure des pressions entre 10^{-4} et 100 Torr alors qu'un capteur dit « 1 Torr » mesure des pressions entre 10^{-6} et 1 Torr. C'est ce dernier qui a été utilisé pour toutes les séries de mesures présentées dans cette thèse. Un boîtier électronique, MKS type 270C, muni d'un affichage digital est utilisé pour le fonctionnement des capteurs. Les incertitudes sur les valeurs de pression mesurées sont exprimées, selon le fabricant, comme la somme des erreurs dues à la non-linéarité, à l'hystérésis et à la non reproductibilité. A ces erreurs systématiques s'ajoutent des incertitudes liées aux éventuelles variations de température dans la pièce (effet de la température sur le capteur lui-même et son électronique). MKS fournit des incertitudes mesurées en usine en fonction de la gamme de pression. Ces incertitudes incluent l'effet de possibles variations de température

³1 torr = 1 millimètre de mercure = 133,322 Pa

Gamme de pression	1 Torr	10^{-1} Torr	10^{-2} Torr	10^{-3} Torr	10^{-4} Torr	10^{-5} Torr
Incertitude absolue (Torr)	$8,25 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$5,82 \cdot 10^{-6}$	$5,08 \cdot 10^{-6}$	$5,01 \cdot 10^{-6}$
Incertitude relative	0,082 %	0,087 %	0,132 %	0,582 %	5,08 %	50,1 %

TAB. 5.1: Incertitudes relatives et absolues sur les valeurs de pression mesurées par le capteur MKS Baratron® 390 HA gamme « 1 Torr ». Les incertitudes, mesurées par MKS en usine, sont présentées pour les différentes gammes de pression qu'il est possible d'atteindre avec ce capteur.

d'une amplitude de 1°C dans la pièce où sont réalisées les mesures. Le tableau 5.1 récapitule les erreurs absolue et relative sur la valeur de pression affichée pour différentes gammes de pression.

Les capteurs sont munis de leur propre régulation en température (40°C). Cependant, leur fonctionnement aux basses températures de la chambre froide n'est pas envisageable. J'ai donc réalisé de petits caissons isothermes à placer autour des capteurs qui sont reliés au caisson contenant l'électronique. L'air autour des capteurs est ainsi maintenu à 20°C , température idéale pour leur fonctionnement.

Raccords et vannes

La nécessité de maintenir un vide statique poussé pendant de longues périodes de temps place des contraintes fortes sur le choix des raccords utilisés. Nous avons choisi de n'utiliser que les raccords et vannes type VCR® de Swagelok associés aux joints 100% inox qui garantissent les taux de fuite les plus bas. L'acier inoxydable utilisé possède un état de surface optimisé pour limiter l'adsorption des gaz. Néanmoins, comme l'adsorption des gaz et notamment de l'eau reste inévitable, des cordons chauffants (80°C) ont été installés autour de la plupart des vannes et raccords afin de permettre l'étuvage du système pendant la phase de déshydratation des échantillons.

Pompes

Le pompage de l'air dans l'ensemble des volumes est assuré par une pompe turbomoléculaire à haut débit (Pfeiffer Vacuum) placée en série avec une pompe primaire à palettes. Atteindre des vides statiques poussés ($< 10^{-6}$ mbar) nécessite au préalable une longue évacuation des gaz adsorbés dans tous les matériaux. Un étuvage efficace réduit notablement le temps nécessaire au dégazage.

Source d'eau

De l'eau « ultrapure » est placée dans une fiole en verre munie d'un raccord VCR pour la connecter au reste de la ligne. Une longue phase de dégazage permet d'extraire les gaz dissous. La vapeur d'eau est ensuite introduite dans le reste du système via une simple vanne.

Poste informatique

En dehors des mesures spectrales, gérées indépendamment, on enregistre en permanence la pression dans le système mesurée par un capteur Baratron, la température du porte échantillon (T1) et la température de la chambre froide (T2) mesurées par des sondes Pt100. Le boîtier électronique du capteur de pression MKS Baratron est équipé d'une sortie analogique 0-10 volts de même que les contrôleurs PID auxquels sont reliées les sondes de température. J'ai relié chacune de ces trois sorties à une carte d'acquisition installée sur un poste informatique dans la pièce attenante à la chambre froide. Sur l'ordinateur, un programme Labview adapté d'un programme écrit par Nicolas Fray permet de convertir les signaux en unités physiques selon les réglages effectués sur les instruments. Le programme permet également l'affichage de graphiques représentant la pression et la température au cours du temps. Il est possible de régler la fréquence d'acquisition et d'enregistrer les mesures dans des fichiers au format texte.

5.2.3 Principales difficultés rencontrées

La difficulté majeure lors du développement technique de l'instrument résidait dans le besoin de limiter au maximum le taux de fuite de l'extérieur vers l'intérieur du système. Le besoin de maintenir un vide poussé en statique pendant plusieurs jours voire plusieurs semaines entraîne des contraintes fortes sur les matériaux et les procédures d'assemblage, comparables aux règles qui prévalent dans les techniques de l'ultravide.

J'ai déjà mentionné que nous avons dû assembler l'enceinte au moyen de systèmes à joints toriques doubles concentriques avec pompage permanent entre les deux joints. En effet, la première version de l'enceinte que nous avons réalisée ne disposait pas d'un tel système et la diffusion de l'air au travers des joints toriques ne garantissait pas une étanchéité suffisante pour réaliser nos mesures. L'installation du système à joints doubles a nécessité de produire de nouvelles pièces entraînant un retard de plusieurs mois. Néanmoins, ce système a par la suite donné entière satisfaction en limitant les taux de fuites à des valeurs bien inférieures aux limites spécifiées.

L'utilisation des jonctions VCR® avec des joints 100% inox a également été source de difficultés et de retard. Si ces jonctions sont celles qui offrent les taux de fuite les plus faibles, il est nécessaire de contrôler scrupuleusement leur état avant installation et de suivre à la lettre les consignes de montage. J'ai en effet bataillé pendant de nombreuses semaines avec

des « microfuites » occasionnées soit par des jonctions usées car déjà montées et démontées plusieurs fois soit par un serrage imparfait du couteau en inox.

Enfin, les procédures de dégazage des matériaux et des parois sont très longues malgré l'étuvage à 80°C employé autant que possible sur les raccords et vannes. La durée de dégazage se compte en jours pour la première mise sous vide des matériaux provenant d'usine. Par la suite, lorsque la remise à l'air n'est que de quelques minutes à quelques heures, une nuit de dégazage est souvent suffisante. La présence de microfuites couplée à la nécessité de dégazer systématiquement le système pendant une nuit au moins après chaque intervention et avant chaque nouveau test a rendu cette phase de mise au point particulièrement longue et éprouvante.

Le développement technique ainsi que la réalisation des mesures ont été ponctués de pannes instrumentales occasionnant retards et dépenses imprévus. Nous avons notamment été trahis à deux reprises par le monochromateur. Une panne de l'alimentation de l'instrument a nécessité un retour en usine aux USA entraînant deux mois d'indisponibilité du spectromètre. Suite à une coupure d'électricité, la fente de sortie du même monochromateur s'est retrouvée bloquée en position fermée. L'intervention sur cet élément, habituellement simple, s'est retrouvée compliquée par le fonctionnement en chambre froide. Il a ainsi fallu arrêter la chambre, attendre la remontée en température, ouvrir le caisson de l'électronique, réparer puis relancer la chambre. L'intervention complète a ainsi nécessité trois jours. Finalement, la série de mesures présentée dans ce manuscrit a été définitivement interrompue par la panne du boîtier électronique des moteurs pas-à-pas du goniomètre.

5.3 Validation et protocoles

5.3.1 Tests et étalonnage du système final

Tenue au vide statique

Comme évoqué dans la partie précédente, la principale difficulté de conception était liée à la présence de microfuites. Le test principal consistait donc simplement en la surveillance de la remontée de pression en vide statique (système fermé) après la procédure de dégazage adéquate. A partir du mois de décembre 2007, les multiples améliorations apportées ont fini par garantir une stabilité sous vide statique maximale selon nos critères de mesures : pas de remontée du chiffre des 10^{-6} mbar à l'échelle de la journée. Dès cet instant, plus aucune modification, aussi mineure soit-elle, n'a été apportée au système.

Régulation de la température de l'échantillon

Le système de refroidissement actif permet d'atteindre une température minimale de -35°C. Néanmoins, la régulation à cette température est difficile à mettre en œuvre sur des périodes

de plusieurs jours. La température minimale en utilisation standard est donc fixée à -30°C . La température maximale est limitée par la présence des joints toriques en Viton®. Ce matériau supporte une température de $+180^{\circ}\text{C}$ en continu. Afin de conserver une certaine marge de sécurité la température maximale utilisée a été limitée à $+170^{\circ}\text{C}$. Aucune détérioration des joints n'a été observée à cette température. J'ai par contre pu constater la destruction d'un élément Pelletier laissé par mégarde en place lors d'un chauffage à 170°C . Il convient donc de bien retirer le système de refroidissement avant toute phase de déshydratation.

La température est mesurée immédiatement sous la surface de la pièce porte-échantillon. Il est cependant inévitable qu'un gradient vertical de température s'établisse dans les matériaux de la cellule. Le point le plus froid est situé à la base du porte-échantillon. Lorsque l'on augmente la pression relative en vapeur d'eau, celle-ci va commencer à condenser sur ce point froid et non au niveau de l'échantillon. La température du point froid limite donc la pression maximale en vapeur d'eau qu'il est possible d'obtenir dans le reste de la cellule. Nous avons généralement constaté pendant les mesures à 243 K une valeur maximale de pression en vapeur d'eau de 0,27 mbar, légèrement variable ($\pm 0,01$ mbar) selon les expériences. Cette pression de saturation correspond à une température de 240 K (Wagner et Pruss, 2002) indiquant une différence de 3 K entre la base et le sommet de la pièce. Ce gradient de température a pour inconvénient majeur de limiter la pression relative en vapeur d'eau dans l'enceinte à une valeur de 75 %.

Mesure des volumes

J'ai mesuré les volumes des différentes parties de l'installation grâce à des détentes d'hélium depuis une cartouche de volume connu. La simple application de la loi des gaz parfaits (équation 5.1) permet le calcul des volumes. L'incertitude relative sur le volume de la cartouche d'étalonnage (1%) se propage donc linéairement lors des calculs de détente successifs. La figure 5.5 propose une définition de la nomenclature utilisée pour les différentes parties et les différentes vannes et les valeurs de volumes obtenues.

Mesure d'adsorption « à vide »

Il est envisagé de mesurer les quantités d'eau injectées dans l'enceinte par application de la loi des gaz parfaits. La quantité : n de moles d'eau injectée est calculée à partir des valeurs de pression : P , volume : V , température : T et de la constante des gaz parfaits : R .

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (5.1)$$

Considérer la vapeur d'eau comme un gaz parfait sur la gamme de pression utilisée n'induit que des erreurs très minimes sur le calcul des quantités de molécules d'eau injectées (Burnett *et al.*, 1996). En revanche, la vapeur d'eau s'adsorbe sur toutes les surfaces et fausse ainsi les bilans quantitatifs. Malgré l'utilisation privilégiée de matériaux à faible surface spécifique, il

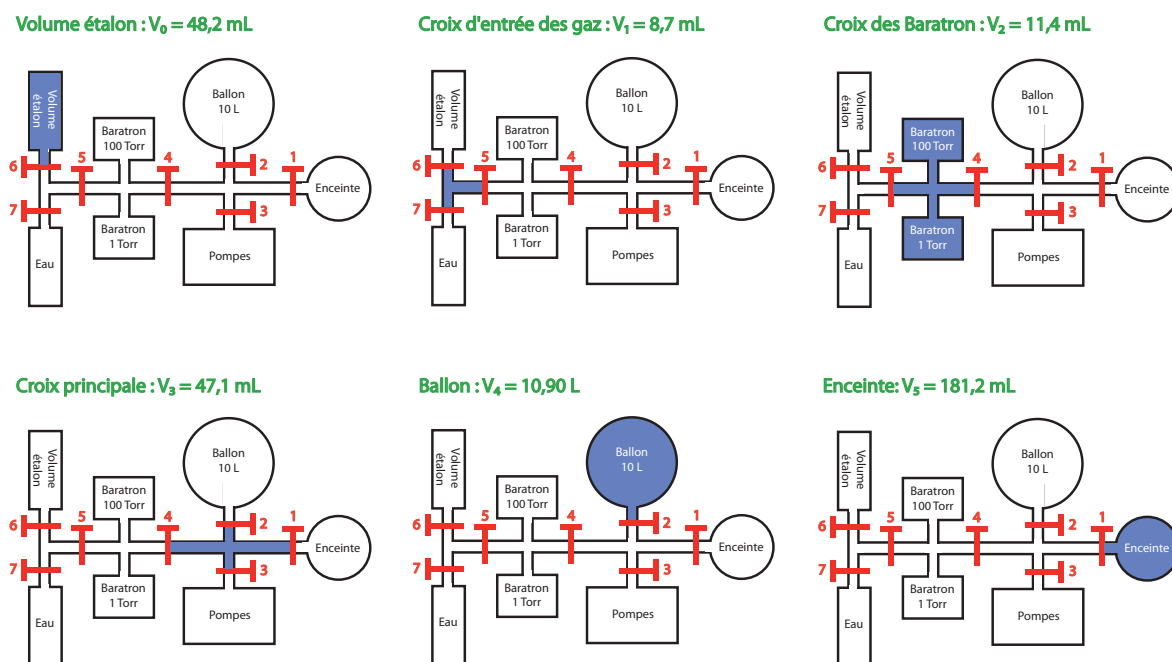


FIG. 5.5: Nomenclature des volumes et des vannes du dispositif expérimental SERAC. Résultats des mesures de volumes obtenues par détentes d'hélium. L'incertitude relative sur tous les différents volumes est estimée à 1 %.

était à craindre que l'adsorption de vapeur d'eau sur toutes les parois du système expérimental n'entraîne de fortes incertitudes sur les valeurs de quantité d'eau introduites. J'ai donc réalisé une mesure d'isotherme d'adsorption et de désorption sans aucun échantillon dans l'enceinte : mesure « à blanc » ou « à vide ». J'ai alors réalisé le calcul d'adsorption de l'eau dans les mêmes conditions qu'en présence d'un échantillon dans l'enceinte. Le tableau 5.2 présente les résultats de ces calculs pour cinq injections d'eau successives. Afin de pouvoir facilement comparer les résultats de la mesure à blanc avec les mesures en présence d'un échantillon, les masses d'eau adsorbées dans la cellule vide sont normalisées à la masse typique d'un échantillon (0,5 grammes). Cette normalisation permet d'obtenir directement une estimation de l'erreur absolue faite sur la teneur en eau des échantillons (voir chapitre 6).

Les valeurs obtenues sont toujours négatives, ce qui peut sembler paradoxal à première vue. Il convient cependant de tenir compte de deux phénomènes concurrents à l'oeuvre simultanément dès l'ouverture de la vanne entre l'enceinte et le reste du système d'adsorption dans lequel est stockée la vapeur d'eau avant injection. Dans le ballon et le reste du système en amont de la vanne de l'enceinte, une certaine quantité d'eau se trouve adsorbée sur les parois. Lorsque la pression en vapeur d'eau baisse suite à l'ouverture de l'enceinte, une partie de cette eau se désorbe. Dans le même temps, la pression en eau augmentant dans l'enceinte, une partie de la vapeur d'eau s'adsorbe sur les parois. Les valeurs négatives de teneur en eau de l'« échantillon hypothétique » résultant des mesures à vide indiquent que les phénomènes de désorption dans les volumes en amont de l'enceinte l'emportent quantitativement sur l'adsorption dans l'enceinte.

Injection	1	2	3	4	5	6
Pression à l'équilibre (mbar)	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,2
Teneur en eau (%)	-0,00082	-0,0037	-0,011	-0,07	-0,13	-0,31

TAB. 5.2: Résultats des mesures d'adsorption d'eau dans le dispositif expérimental SERAC avec une enceinte vide. Les masses d'eau adsorbées à chaque étape d'injection sont normalisées à la masse typique de l'échantillon habituellement présent dans l'enceinte (0,5 grammes) afin de permettre une comparaison directe avec les valeurs obtenues en présence d'échantillons dans l'enceinte.

En valeur absolue, les teneurs en eau calculées demeurent extrêmement faibles pour les faibles pressions, inférieures à 0,01 % pour des pressions inférieures à 10^{-2} mbar. La comparaison avec les valeurs de teneurs en eau adsorbées par les échantillons d'analogues martiens sur cette même gamme de pression (chapitre 6) montre que l'erreur due à l'adsorption / désorption d'eau dans le dispositif expérimental reste mineure voire totalement négligeable pour tous les échantillons. A plus forte pression en revanche, l'erreur sur la teneur en eau devient significative pour les échantillons les moins adsorbants alors qu'elle demeure négligeable pour les échantillons très adsorbants.

Comme détaillé dans le chapitre 6 (section 1.3), nous réalisons la quantification de l'eau adsorbée dans les échantillons en utilisant conjointement la volumétrie et la spectroscopie. Dans le cas des échantillons faiblement adsorbants, seules les premières étapes d'hydratation aboutissant à de faibles pression relatives à l'équilibre sont donc utilisées pour « caler » les relations entre teneur en eau et signal spectroscopique sur les valeurs obtenues par volumétrie. Pour les échantillons plus adsorbants, nous observons un bon accord entre résultats de la volumétrie et des déterminations indépendantes de teneur en eau entièrement réalisées par spectroscopie proche infrarouge en suivant la méthode proposée par Milliken et Mustard (2005, 2007a,b). La figure ?? du chapitre 6 illustre également les relations entre déterminations spectroscopique et volumétrique de la teneur en eau des échantillons.

Correction photométrique de l'effet de la vitre en saphir

Le saphir possède une excellente transmission et est spectralement neutre sur la totalité de la gamme de longueur d'onde considérée. Néanmoins, les réflexions spéculaires du flux incident sur la vitre et les réflexions multiples entre vitre et échantillon peuvent affecter fortement les valeurs absolues de la réflectance mesurée. Plus problématique, les réflexions multiples sont susceptibles d'engendrer une réduction de contraste entre continuum et bandes d'absorption sur les spectres mesurés. La présence de cette vitre en saphir induit donc des modifications notables dans la manière d'étalonner les spectres en réflexion. J'ai réalisé un modèle physique très simple de la photométrie de l'échantillon au travers de la vitre en saphir. La figure 5.6 et l'équation 5.2 présentent ce modèle qui prend en compte la réflexion spéculaire d'une partie

du flux incident sur la vitre d'une part et les réflexions multiples entre échantillon et vitre d'autre part. Le modèle met en relation la réflectance bidirectionnelle R de l'échantillon, le flux incident I_0 et le flux mesuré I_m par l'intermédiaire d'un seul paramètre, le coefficient de transmission de la vitre T , mesuré empiriquement.

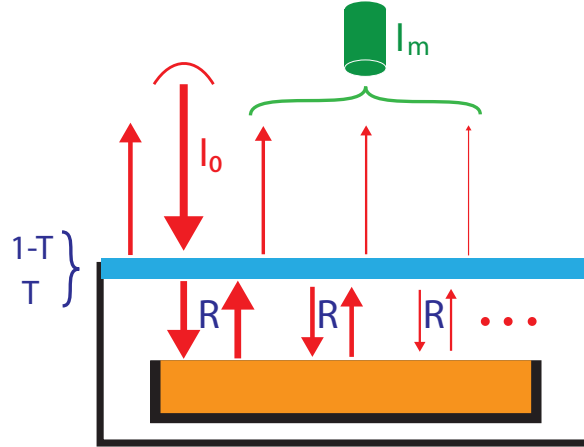


FIG. 5.6: Modèle photométrique utilisé pour corriger l'effet de la présence de la vitre en saphir. M est le flux mesuré avec la vitre. R est la réflectance de l'échantillon. T est le coefficient de transmission de la vitre.

$$M = I_m/I_0 = T^2.R + (1-T).T^2.R^2 + (1-T)^2.T^2.R^3 + (1-T)^3.T^2.R^4 = T^2 \cdot \sum_{i=0}^{\infty} (1-T)^i . R^{i+1} \quad (5.2)$$

Ce modèle très simple a été testé avec différents échantillons. La figure 5.7 présente le cas d'un « tholin » : échantillon de matière organique synthétique considéré comme un bon analogue des aérosols de Titan. La raison pour laquelle ce matériau a été choisi pour tester le modèle réside dans son contraste de réflectance extrême entre le début du visible et le proche infrarouge. Cet échantillon permet donc de déterminer avec une grande précision la valeur du coefficient de transmission T . De plus, grâce à la diversité du niveau de réflectance observé selon la longueur d'onde, nous sommes en mesure de valider le modèle photométrique pour une très large gamme d'albédo. La figure 5.7 présente le spectre en réflexion du tholin mesuré sans vitre en saphir et le spectre du même matériau mesuré avec la vitre et après correction à l'aide du modèle précédemment décrit. On peut noter l'excellente correction résultant de l'application du modèle, aussi bien pour les basses que pour les hautes valeurs de réflectance. Par la suite, ces mesures ont été reproduites sur d'autres échantillons, indiquant des valeurs du coefficient T très similaires à celle mesurée pour le tholin et des corrections toujours très satisfaisantes.

Nous concluons donc de ces études que l'application du modèle photométrique sur les spectres mesurés avec la vitre en saphir permet de réduire l'incertitude relative sur la valeur mesurée de réflectance à l'incertitude estimée en l'absence de vitre. Cette valeur est de 1 % quelle que soit la longueur d'onde et la géométrie de mesure (Brissaud *et al.*, 2004; Bonnefoy, 2003).

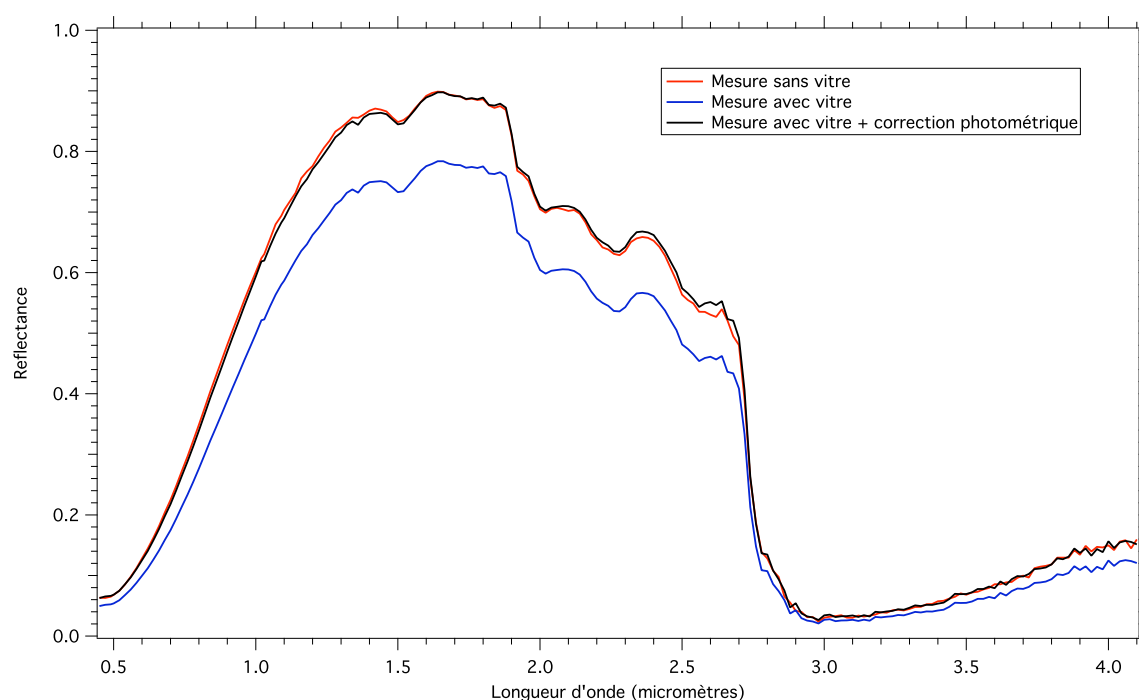


FIG. 5.7: Comparaison des spectres en réflexion d'un matériau organique (« tholin ») mesurés sans vitre puis avec la vitre en saphir. Application de la méthode de correction photométrique des effets de la vitre sur le spectre. Le désaccord observé autour de $2,6\ \mu\text{m}$ après correction est dû à la variation de la teneur en vapeur d'eau dans l'atmosphère de la pièce entre les mesures.

5.3.2 Mise au point des protocoles de mesure.

Une fois l'assemblage final validé et les différents étalonnages effectués, j'ai pu débiter les mesures en décembre 2007. Il a alors été nécessaire d'élaborer les protocoles de mesure. Je ne reproduirai ici qu'une version simplifiée du protocole de mesure, une version plus détaillée étant fournie dans le mode d'emploi de la facilité SERAC. Seule la procédure de déshydratation initiale et de mise sous vide de l'échantillon est problématique et fera l'objet de plus d'explications.

Chargement de l'échantillon et préparation des mesures

1. Mise en place de l'échantillon dans le porte-échantillon. Mesure de la masse de l'échantillon. Emploi d'une méthode de remplissage de porte-échantillon reproductible pour limiter les variabilités inter-échantillons dues à des états de surface différents.
2. Mise en place du porte-échantillon sur son support dans l'enceinte préalablement nettoyée.
3. Déshydratation de l'échantillon, première étape. Chauffage à 170°C sous atmosphère ambiante.

4. Déshydratation de l'échantillon, deuxième étape. Fermeture de l'enceinte puis refroidissement et mise sous vide secondaire à température ambiante.
5. Déshydratation de l'échantillon, troisième étape. Chauffage à 170°C sous vide secondaire dynamique. Etuvage de tout le système par cordon chauffant. (Durée > 12 heures).
6. Refroidissement à température ambiante (-10°C) puis mise en route du refroidissement actif et régulation à la température de mesure (-30°C).
7. Fermeture du système. Vide statique.

Mesures en adsorption

La série complète des étapes suivantes est répétée X fois (X entre 10 et 20).

1. Lancement des mesures de pression et de température.
2. Lancement d'une mesure spectrale en continu à une longueur d'onde fixe dans une bande d'absorption.
3. Introduction de vapeur d'eau dans le ballon.
4. Ouverture de la vanne entre enceinte et ballon : adsorption de l'eau.
5. Attente de l'état d'équilibre (minimum : 3 heures, souvent une nuit entière).
6. Mesure d'un spectre complet.
7. Fermeture de la vanne entre enceinte et ballon.

Mesures en désorption

La série complète des étapes suivantes est répétée X fois (X entre 3 et 20).

1. Lancement des mesures de pression et de température.
2. Lancement d'une mesure spectrale en continu à une longueur d'onde fixe dans une bande d'absorption.
3. Pompage de la vapeur d'eau dans l'enceinte plus ballon pendant un temps T (de 1 minute à 1 nuit).
4. Arrêt du pompage.
5. Attente de l'état d'équilibre (minimum : 3 heures, souvent une nuit entière).
6. Mesure d'un spectre complet.

La procédure en trois étapes adoptée pour la déshydratation de l'échantillon est le résultat d'un grand nombre d'essais ponctués de nombreux échecs sur la meilleure façon de déshydrater les échantillons et de les exposer à un vide secondaire sans altérer leur état de surface. En effet, les variations de volume dues à la perte d'eau ont pour conséquence l'apparition de fentes de

dessiccation et d'une rétractation des surfaces. Si cette rétractation est trop importante et laisse apercevoir le fond du porte-échantillon, les mesures spectrales seront irrémédiablement faussées et inutilisables. Au vu des résultats des essais, séparer la phase de chauffage et la phase de mise sous vide nous est apparu comme la meilleure solution. De plus, chacune de ces phases est effectuée le plus lentement possible. Dans ces conditions, le chargement d'un échantillon dans l'enceinte et la mise sous vide secondaire dure pratiquement une journée. La déshydratation finale, à 170°C sous vide secondaire, dure une nuit entière au minimum et s'accompagne de l'étuvage complet du système.

De nombreux détails supplémentaires sur les protocoles à suivre et des instructions précises sont disponibles dans le document « Manuel technique - SERAC ».

5.3.3 Traitement des données

Plusieurs types de données sont générés par la facilité expérimentale SERAC, associés à plusieurs interfaces informatiques d'enregistrement. Les mesures de pression et de température sont exportées dans des fichiers au format texte organisés en colonnes. Les mesures de spectres et le suivi spectral en continu à une longueur d'onde fixe sont réalisés indépendamment sur un autre poste informatique et enregistrés sous formes de fichiers texte dans un format particulier élaboré par N. Bonnefoy. L'utilisation de deux postes informatiques et de deux interfaces de mesure différentes complique le processus d'acquisition des données. Aucune procédure n'a été développée pour automatiser les enregistrements. Aussi, il est nécessaire de lancer manuellement tous les enregistrements successifs en prenant soin de suivre une logique rigoureuse dans la nomenclature des fichiers. Un chronométrage manuel précis de toutes les opérations est également indispensable pour pouvoir par la suite recalculer temporellement entre elles les mesures spectroscopiques et thermodynamiques.

Les opérations de calibration des données sont réalisées grâce à des procédures écrites en IDL (ITTvis) qui permettent de générer automatiquement un unique fichier « expérience » pour le logiciel Igor Pro (Wavemetrics) contenant la totalité des données calibrées et recalées en temps relatives à une série de mesures.

5.3.4 Une application annexe du système expérimental SERAC : étude spectroscopique de la sublimation d'un sol glacé

Lors de la phase de test et d'étalonnage du système, j'ai réalisé une unique expérience de sublimation de sol glacé. Cette expérience avait vocation de test de faisabilité de la mesure et de préparation des protocoles en vue de réaliser ultérieurement une campagne de mesures sur ce sujet. Néanmoins, les résultats de cette expérience sont intéressants en tant que tels. Un sol glacé a été préparé en remplissant un porte-échantillon de sable volcanique (tuff volcanique du Puy de Corent, diamètre des particules : $280 < d < 400 \mu m$) puis en ajoutant de l'eau

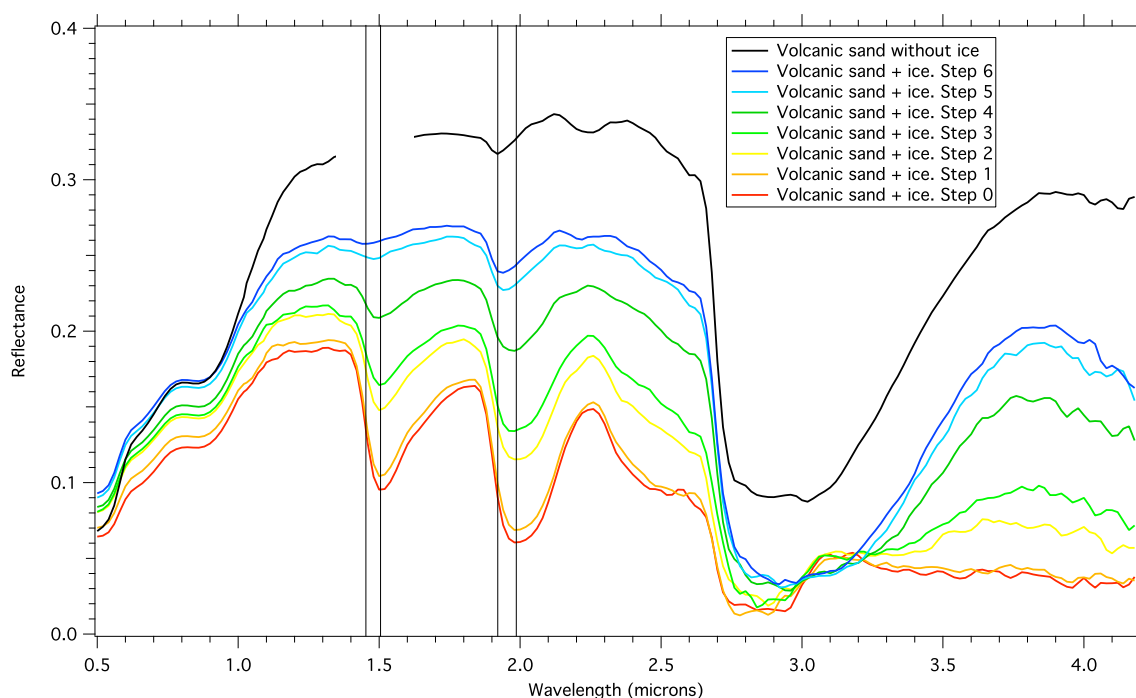


FIG. 5.8: Séquence de sublimation d'un sol glacé. Spectres en réflectance dans le visible et le proche infrarouge.

liquide ultrapure jusqu'à en remplir le porte-échantillon. J'ai alors placé celui-ci au congélateur (-25°C) pendant quelques heures avant de le mettre en place dans l'enceinte SERAC. Après fermeture de l'enceinte, j'ai mesuré un premier spectre puis pompé l'air de l'enceinte pendant quelques minutes afin de sublimer un peu de glace. Cette procédure a été répétée plusieurs fois jusqu'à sublimation complète de la glace de l'échantillon. La figure 5.8 montre les spectres en réflectance mesurés dans le visible et le proche infrarouge. La comparaison de ces spectres de « sols glacés » avec des spectres mesurés par l'instrument OMEGA (voir chapitre 3, section 1) a permis d'observer des analogies intéressantes (Appéré *et al.*, 2008).

5.4 Conclusion et perspectives

La comparaison du cahier des charges initial (section 1 de ce chapitre) avec les résultats scientifiques déjà obtenus (chapitre 6) et la liste des possibilités de mesures qui restent encore à exploiter montre que nous avons atteint la majorité des objectifs initialement fixés. En cours de route, d'autres applications possibles qui n'étaient pas explicitement mentionnées dans le cahier des charges sont apparues. Citons notamment les mesures de vitesse de diffusion de l'eau dans les surfaces granulaires ou l'étude de matériaux contenant de la glace d'eau. De nombreuses mesures peuvent donc encore être effectuées sur le dispositif expérimental développé sans modification majeure de celui-ci. A ce titre, certaines améliorations des systèmes et des protocoles pourraient s'avérer utiles pour faciliter la tâche de l'utilisateur. Ainsi, les

phases de mise sous vide des échantillons et de remise à l'air de l'enceinte en fin de série de mesures sont actuellement les manipulations les plus longues et les plus pénibles, nécessitant des manipulations délicates durant plusieurs dizaines de minutes qui doivent être effectuées dans la chambre froide en fonctionnement. De petites améliorations pourraient sans doute être apportées à l'enceinte pour faciliter ces opérations (nouvelle vanne de remise à l'air et jauge de pression sur l'enceinte). La manipulation des données de différents types enregistrées lors d'une expérience est également fastidieuse. J'ai commencé à développer un logiciel pourvu d'une interface graphique sur le modèle de celui élaboré pour l'étalonnage des spectres (chapitre 3, section 3). Je n'ai malheureusement pas eu le temps de venir à bout de ce développement. A plus long terme, l'expérience engrangée lors de la réalisation du dispositif SERAC devrait permettre de concevoir des systèmes expérimentaux du même genre. Nous avons notamment commencé à évoquer la réalisation d'un dispositif destiné à étudier les propriétés thermodynamiques et spectroscopiques de la glace de CO_2 qui reprendrait le schéma général du dispositif SERAC moyennant quelques adaptations pour le travail à très basse température.

Mesures spectroscopiques et thermodynamiques sur le dispositif expérimental SERAC

6.1 Adsorption d'eau sur des analogues du sol martien : thermodynamique et spectroscopie

6.1.1 Introduction

Le spectre en réflectance de la surface martienne dans le proche infrarouge présente de fortes bandes d'absorption attribuées à de l'eau d'hydratation contenue dans les minéraux du régolithe. Afin de caractériser les relations entre cette eau d'hydratation et la vapeur d'eau atmosphérique et de déterminer l'état physique des molécules d'eau dans les analogues du régolithe martien, nous avons imaginé puis construit un dispositif expérimental (chapitre 5) permettant de mesurer les spectres en réflexion de roches et minéraux sous les conditions de la surface martienne. Six échantillons couvrant une large partie de la diversité minérale de la surface martienne ont été étudiés grâce à ce dispositif : ferrihydrite, tuff basaltique, dunite, sulfate de magnésium, smectite et sol volcanique altéré (« palagonite¹ » : JSC Mars-1). Les isothermes d'adsorption et de désorption de ces matériaux sont mesurées à une température de 243 K pour des pressions en vapeur d'eau variant entre 10^{-5} et $\sim 0,3$ mbar (pression relative entre 10^{-4} et 0,75). Les formes des isothermes ainsi que les spectres en réflexion mesurés simultanément révèlent la diversité des interactions entre eau et minéraux. La large bande d'absorption à $3\text{ }\mu\text{m}$ reste toujours très intense, même sous les conditions les plus sèches. Les signatures spectrales de l'eau d'hydratation montrent des différences notables d'un échantillon à l'autre et, pour un même échantillon, entre différents domaines de pression relative. La comparaison des signatures spectrales de l'eau de structure et de l'eau adsorbée pour l'échantillon de sulfate de magnésium montre des différences plus marquées encore.

6.1.2 Méthodes

Dispositif expérimental

Spectromètre en réflexion Tous les spectres sont mesurés sur le spectro-gonio-radiomètre du LPG (Brissaud *et al.*, 2004). Des descriptions approfondies de l'instrument, des modes opératoires et de la procédure de calibration sont proposées au chapitre 3, section 3. Tous les spectres présentés ici sont mesurés à incidence verticale ($\theta_i = 0^\circ$) et avec un angle d'émergence $\theta_e = 30^\circ$. L'échantillonnage spectral est de $0,02\text{ }\mu\text{m}$. Cette valeur a été choisie pour être du même ordre de grandeur que la majorité des spectromètres embarqués, bien qu'un échantillonnage plus fin eût sans doute permis d'obtenir des informations plus précises sur la localisation et la nature de l'eau d'hydratation. Dans ces conditions, la mesure d'un spectre dure environ 90 minutes. Cependant, comme nous ne nous intéressons ici qu'aux signatures spectrales de l'eau d'hydratation, nous avons souvent restreint la gamme spectrale à $1,2 - 4,2\text{ }\mu\text{m}$ ou $1,7 -$

¹On appelle « palagonite » le matériau formé par l'altération météorique d'une lave basaltique

4,2 μm selon les échantillons. L'instrument est installé dans une chambre froide thermostatée à -10°C .

En plus des mesures de spectres, nous utilisons également le spectromètre pour réaliser des mesures en continu de la réflectance de l'échantillon à une longueur d'onde particulière, choisie dans les bandes d'hydratation (bande à 1,9 ou 3 μm). Dans ce mode de mesure, une valeur de réflectance est acquise chaque seconde afin d'étudier précisément les cinétiques d'échange.

Chambre de simulation Toutes les informations utiles sur la chambre de simulation sont détaillées au chapitre 5.

Description des échantillons

Six matériaux différents sont utilisés. Tous ces matériaux sont soit suspectés d'être présents à la surface de Mars soit considérés comme de bons analogues des matériaux du régolithe martien.

Analogue de régolithe martien JSC Mars-1 JSC Mars-1 est un sol de type « palagonite » collecté sur un cône de cendres à Hawaii (Allen *et al.*, 1997). Ce matériau est considéré comme un bon analogue spectral et magnétique des matériaux de surface martiens (Allen *et al.*, 1997, 1998). Les minéraux principaux sont le feldspath calcique et la magnétite. Dans le visible et dans le proche infrarouge, le spectre en réflectance montre les signatures spectrales du fer, des ions hydroxyle et de l'eau d'hydratation. Une des principales différences entre ce matériau modèle et la surface martienne est la teneur très élevée en eau du JSC Mars-1 (perte de masse atteignant 21 % à 600°C , Allen *et al.*, 1998). Pour cette raison, les signatures spectrales de l'eau sont toujours beaucoup plus prononcées pour l'analogue JSC Mars-1 que pour la surface martienne.

Ferrihydrite Les oxydes de fer ont été considérés depuis des décennies comme des constituants majeurs de la poussière et des sols martiens. Une carte globale des « nanophases d'oxydes de fer » a récemment été assemblée à partir des données OMEGA par Poulet *et al.* (2007). La comparaison de cette carte avec la carte globale d'inertie thermique TES (Putzig et Mellon, 2007a) indique que ces matériaux sont présents partout où des accumulations notables de poussière fine sont observées. Au sein de cette classe de minéraux, nous avons choisi d'analyser la ferrihydrite, un oxyhydroxyde de fer. Les associations entre ferrihydrite et montmorillonite sont considérées comme de bons analogues spectraux de la surface martienne pour les domaines du visible et du proche infrarouge (Bishop *et al.*, 1993) et sont observées sur la météorite martienne Lafayette (Treiman *et al.*, 1993). Farrand *et al.* (2007) considèrent également la ferrihydrite, parmi d'autres phases contenant l'ion Fe^{3+} , pour interpréter le spectre visible et proche infrarouge des sols de Meridiani Planum analysés par le rover Opportunity.

Nous réalisons ici des mesures sur un échantillon de ferrihydrite synthétique produit selon la méthode décrite par Manceau et Gates (1997). Malgré son abondance sur Terre, la structure de ce minéral et notamment la nature de l'eau d'hydratation sont encore largement méconnues et débattues. Ces difficultés d'analyse sont essentiellement liées à la taille très réduite des particules individuelles (< 10 nm) qui rendent les méthodes classiques de diffraction des rayons X pratiquement inutilisables. Michel *et al.* (2007a,b) ont récemment proposé un nouveau modèle structural de la ferrihydrite. Des analyses thermogravimétriques (TGA) révèlent de grandes quantités d'eau adsorbée en surface des particules (perte de masse relative à 393 K de 17, 11 et 8 % pour des tailles de grains respectives de 2, 3 et 6 nm). Une quantité d'eau considérable est également retenue dans le minéral jusqu'à des températures supérieures à 700 K. Ces observations amènent à une stœchiométrie : $5Fe_2O_3, n H_2O$ avec $n \approx 10, 6, 5$ pour des tailles de grains respectives de 2, 3 et 6 nm.

Smectite SWy-2 Les phyllosilicates, notamment les argiles de type smectite, sont envisagés depuis plusieurs décennies à la surface de Mars (e.g. Hunt *et al.*, 1973). Cette classe de minéraux a récemment été formellement identifiée en plusieurs endroits par le spectromètre imageur OMEGA (Poulet *et al.*, 2005) sur les hauts plateaux du Noachien. En raison de son comportement très particulier vis-à-vis de l'absorption d'eau dû à la possibilité de gonflement de la structure cristalline, cette classe de minéraux a déjà fait l'objet de plusieurs études (voir références en introduction). Nous utilisons ici la smectite SWy-2, déjà utilisée lors d'expériences précédentes (voir chapitre 4 et notamment la figure 4.1). Seule la fraction de taille de particules 25 - 50 μm est utilisée ici. Le choix particulier de la smectite SWy-2 était initialement lié à la disponibilité de constantes optiques de qualité pour ce matériau (Roush, 2005, voir chapitres 2 et 4). Il convient cependant de noter que cette smectite est assez particulière en raison de sa composition cationique majoritairement sodique. Celle-ci étant peu représentative de la composition chimique mesurée à la surface de Mars et la nature du cation interfoliaire jouant un rôle important dans les processus d'hydratation des smectites, il sera utile à l'avenir de compléter la série de mesure avec des smectites différentes (par exemple : nontronite, montmorillonite ferrique).

Dunite La dunite est une roche magmatique contenant plus de 90 % du minéral olivine, $(Mg, Fe)_2SiO_4$. La roche contient également des pyroxènes, $(Mg, Fe)SiO_3$, en moindres proportions. Olivine et pyroxènes sont présents à la surface de Mars comme les composants principaux (avec les feldspaths) des dépôts volcaniques (cendres, tuffs, coulées de lave). Ces minéraux sont identifiés et cartographiés par les instruments ISM, TES et OMEGA (Bibring *et al.*, 1989; Bandfield, 2002; Poulet *et al.*, 2007). Nous analysons ici une poudre de dunite très finement broyée (diamètre des particules inférieur à 25 μm).

Tuff basaltique Nous avons choisi un tuff volcanique de composition basaltique comme un bon analogue spectral de la poussière et des sols martiens dans les domaines du visible et du

proche infrarouge. Les bandes d'absorption attribuées aux ions hydroxyle et à l'eau dans ce matériau sont notamment en meilleur accord avec les spectres de la surface martienne que celles de l'analogue JSC Mars-1 en terme de forme et d'intensité de bande. Nous utilisons ici le tuff basaltique de la carrière de Corent déjà utilisé lors d'expériences précédentes (voir chapitre 4 et notamment la figure 4.2). Seule les fractions de taille de particules 25 - 50 μm et 50-100 μm sont utilisées ici.

Sulfate de magnésium D'importants dépôts de sulfates ont été observés à la surface de Mars depuis l'orbite et in-situ. Depuis l'identification de cette famille de minéraux, de nombreux travaux ont été entrepris pour caractériser leur comportement sous les conditions particulières de la surface martienne. Nous réalisons des mesures avec l'« heptahydrate » du sulfate de magnésium (« epsomite » : $MgSO_4 \cdot 7H_2O$), Normapur grade, Prolabo®. La poudre de sulfate a été tamisée pour extraire la fraction de taille de grains 50-100 μm . Contrairement aux autres échantillons, nous n'avons pas réalisé de mesure avec cet échantillon à l'état pur. En effet, ce minéral contenant une grande quantité d'eau (50% en masse à l'état d'heptahydrate), sa déshydratation sous vide à 170°C s'accompagne d'une forte diminution de son volume détériorant l'état de surface de l'échantillon et empêchant la mesure des spectres en réflexion. Nous avons donc réalisé un mélange de tuff basaltique et de sulfate de magnésium dans les proportions massiques : 75% / 25 % pour obtenir un analogue plausible des terrains martiens riches en sulfates.

Procédure expérimentale

Préparation des échantillons La méthode de préparation des surfaces est cruciale pour assurer une bonne reproductibilité des expériences car la réflectance dans les domaines du visible et du proche infrarouge est très dépendante de la texture de surface. Le porte-échantillon (diamètre : 30 mm et épaisseur : 1 mm) est rempli avec la poudre de l'échantillon non compactée. La surface irrégulière ainsi formée est alors arasée avec une spatule en inox pour obtenir une surface lisse sans compacter la poudre. Dans ces conditions, la masse des échantillons est comprise entre 500 et 900 mg selon les valeurs de densité et de porosité intrinsèques des matériaux.

Déshydratation préalable des échantillons Le porte-échantillon rempli de poudre est alors placé dans la cellule. La procédure de déshydratation est divisée en étapes successives destinées à retirer le maximum d'eau des échantillons en limitant la détérioration de leurs états de surface (rétractation, fentes de dessiccation...). L'échantillon est d'abord chauffé à 170°C en suivant une rampe d'une durée d'une heure. Une fois la température de 170°C atteinte, la vitre en saphir est mise en place pour fermer l'enceinte de façon hermétique. Le chauffage est alors arrêté et la température diminue pendant plusieurs heures jusqu'à atteindre la température de la pièce (-10°C). C'est seulement alors que l'air de la cellule est lentement pompé jusqu'à

atteindre une pression inférieure à 10^{-6} mbar en vide dynamique. La température est alors doucement augmentée de nouveau pour atteindre 170°C au bout d'une rampe de 5 heures. Le système est laissé dans cet état pendant une durée minimum de 10 heures pour assurer la meilleure déshydratation possible. Après un refroidissement passif de quelques heures, le système de refroidissement actif est mis en route, stabilisant la température de l'échantillon à -30°C ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) pour le reste des opérations de mesure.

Adsorption d'eau Avant chaque injection d'eau, on démarre un nouvel enregistrement continu de la réflectance à une longueur d'onde située dans une bande de l'eau d'hydratation (1,93 ou $3,10\ \mu\text{m}$). Des enregistrements continus des températures (échantillon et température de la pièce) et de la pression dans l'enceinte sont lancés simultanément. Le ballon de 10 litres est rempli de vapeur d'eau. La vanne située entre le ballon et l'enceinte est alors ouverte et de l'eau s'adsorbe sur l'échantillon jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. lorsque l'équilibre est réalisé, un spectre en réflectance est mesuré. La même procédure est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la pression relative en eau atteigne 75% (valeur maximale imposée par la conception même de l'enceinte).

Désorption d'eau La procédure de désorption est globalement similaire à la procédure d'adsorption à la différence que la vapeur d'eau est évacuée par pompage au lieu d'être introduite depuis le ballon. On laisse alors l'échantillon se rééquilibrer avec l'atmosphère résiduelle pendant que la réflectance dans une bande d'absorption est mesurée en continu. On mesure alors un spectre en réflectance avant de répéter la procédure complète.

Calcul de la teneur en eau des échantillons Les deux approches mises en oeuvre, thermodynamique et spectroscopie, sont utilisées de concert pour déterminer la teneur en eau des échantillons à chaque étape d'hydratation et de déshydratation. Dans le cas de l'adsorption d'eau, la quantité d'eau adsorbée peut être très simplement calculée par bilan de masse à partir des pressions en vapeur d'eau mesurées avant et après adsorption. Ce calcul requiert une connaissance précise des volumes, préalablement mesurés par des détentes à l'hélium à partir d'un volume étalon (voir chapitre 5). La température du système complet doit être très stable, ce qui est permis par l'installation en chambre froide ($T=-10^{\circ}\text{C}$). La température de la pièce est suivie continuellement pour éviter tout biais engendré par des fluctuations de température. Un test d'adsorption sans échantillon (mesure du « blanc » de la cellule) a montré que l'adsorption d'eau ailleurs que sur l'échantillon (parois de l'enceinte, tubes, raccords...) était négligeable, au moins à basse pression relative en eau, par rapport à l'adsorption d'eau sur l'échantillon². Ce résultat est dû à une sélection rigoureuse des matériaux employés pour assembler l'enceinte.

²A basse pression relative pour tous les échantillons et quelle que soit la pression pour les échantillons fortement adsorbants, voir chapitre 5, section 3.

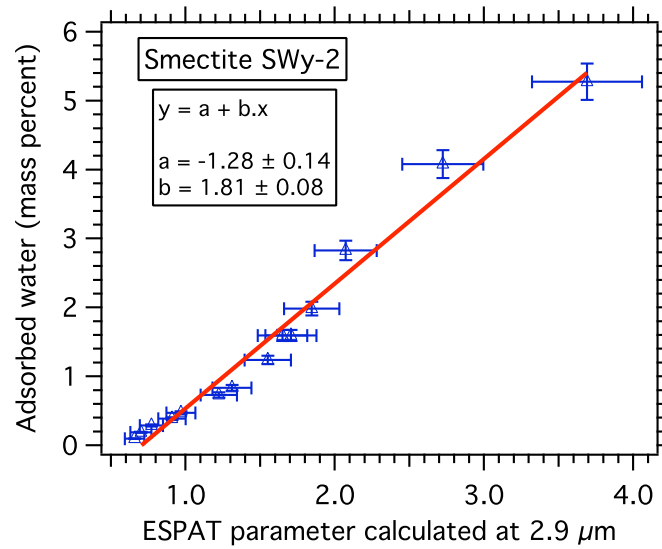


FIG. 6.1: Exemple de relation entre le critère ESPAT calculé à $1,9 \mu\text{m}$ sur les spectres mesurés et la quantité d'eau adsorbée durant le processus d'hydratation pour la smectite SWy-2. Le critère ESPAT est calculé en suivant la définition de Milliken et Mustard (2007b). Les points de mesure sont représentés avec des barres d'erreur correspondant à des incertitudes relatives estimées à 10% alors que la courbe continue représente l'ajustement des données par une droite dont les coefficients sont indiqués sur le graphique.

La méthode précédemment décrite ne peut être employée que pour l'adsorption. En effet, lors des étapes de désorption, la quantité d'eau extraite de l'enceinte ne peut pas être mesurée. Nous utilisons alors la spectroscopie pour déterminer la teneur en eau de l'échantillon. Milliken et Mustard (2005, 2007a,b) évaluent la possibilité de déterminer la teneur en eau d'un minéral à partir de la force des bandes d'absorption de l'eau dans le proche infrarouge. Le critère spectral ESPAT, défini par Hapke (1993) et calculé à $2,9 \mu\text{m}$, varie proportionnellement à la teneur en eau des minéraux. Ce critère est de surcroît indépendant de la composition chimique des minéraux (Milliken et Mustard, 2005) ainsi que de l'albédo des échantillons (Milliken et Mustard, 2007a). La relation entre le critère spectral ESPAT à $2,9 \mu\text{m}$ et la teneur en eau est cependant fortement dépendante de la taille des grains (Milliken et Mustard, 2007b). Nous avons calculé le critère ESPAT à $2,9 \mu\text{m}$ pour chaque spectre et comparé ces valeurs aux teneurs en eau calculées par simple bilan de masse sur la branche en adsorption de l'isotherme. Comme indiqué dans les études précédemment citées, nous observons une relation très linéaire entre le critère ESPAT et la teneur en eau pour tous les échantillons. A titre d'exemple, la relation entre le critère ESPAT calculé à $2,9 \mu\text{m}$ et la quantité d'eau adsorbée est reproduite en figure 6.1 dans le cas de la smectite SWy-2. De plus, la pente de la relation linéaire indique des valeurs de taille des particules (à partir de l'équation 9 de Milliken et Mustard, 2007b) en bon accord avec les tailles de particule réelles de chaque échantillon. Par exemple, la valeur de pente obtenue pour la smectite SWy-2 (voir figure 6.1) correspond d'après cette équation à un diamètre moyen des grains d'environ $30\text{-}35 \mu\text{m}$ parfaitement compatible avec l'intervalle de taille de grains obtenu par tamisage ($25\text{-}50 \mu\text{m}$). Ces résultats sont utilisés pour calculer la

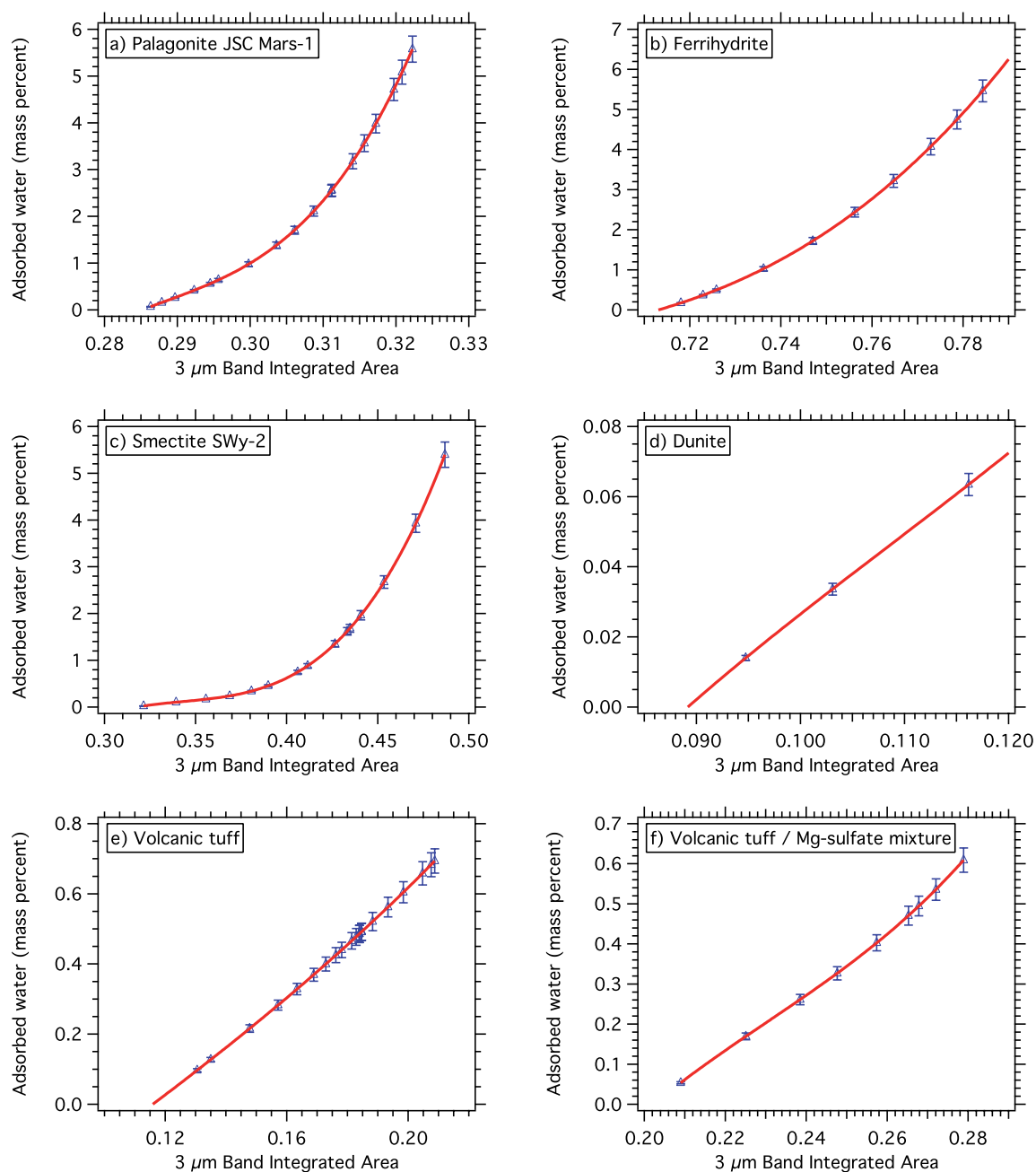


FIG. 6.2: Relations empiriques mesurées entre le critère spectral IBA (« Integrated Band Area » : aire intégrée de la bande à $3 \mu\text{m}$) et la quantité d'eau adsorbée pour les six échantillons étudiés. Les points de mesure sont représentés avec des barres d'erreur correspondant à des incertitudes relatives estimées à 10% alors que la courbe continue représente l'ajustement des données par un polynôme de degré 3. Les coefficients des six fonctions polynômiales ajustées, accompagnés des erreurs à 1σ sur chaque coefficient, sont présentés dans le tableau 6.1.

	JSC Mars-1	Ferrihydrite	Smectite SWy-2	Dunite	Volcanic tuff	Mg-sulf. / tuff
K0	-2073.1 ± 1.09	-640.25 ± 0.86	-65.685 ± 0.0027	-0.5876 ± 4.4e-5	-0.766 ± 1.3e-4	-9.0554 ± 8.67e-4
K1	21480 ± 10.7	2950.6 ± 3.45	568.1 ± 0.0202	12.996 ± 0.001	7.316 ± 0.00247	107.03 ± 0.0108
K2	-74378 ± 35.3	-4544.1 ± 4.59	-1645.3 ± 0.05	-98.98 ± 0.009	-11.854 ± 0.0152	-435.28 ± 0.0442
K3	86077 ± 38.6	2335.5 ± 2.04	1598.6 ± 0.04	304.34 ± 0.025	49.279 ± 0.0306	630.28 ± 0.0604

TAB. 6.1: Coefficients des relations polynômiales ajustées entre le critère spectral IBA et la quantité d'eau adsorbée sur les six échantillons. Les ajustements sur les données sont présentés en figure 6.2. Les polynômes sont de degré 3, de la forme : $y = K0 + K1.x + K2.x^2 + K3.x^3$ où y est la teneur en eau et x le critère spectral IBA.

teneur en eau subsistant dans chaque échantillon à la fin du processus de déshydratation initial. Pour calculer la teneur en eau des échantillons sur la branche en désorption de l'isotherme, nous dérivons d'abord la relation entre l'aire intégrée de la bande (« Integrated Band Area » : IBA) et la teneur en eau pour chaque étape de la branche de l'isotherme en adsorption. Des fonctions polynômiales sont alors ajustées entre les deux séries de paramètres mesurées pour chaque échantillon. Le critère IBA qui est intégré sur une large gamme de longueur d'onde (2,9 - 3,8 μm) permet d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit que le critère ESPAT mesuré à 2,9 μm lorsque la bande d'absorption approche de la saturation. La figure 6.2 et le tableau 6.1 présentent les relations empiriques entre la teneur en eau et le critère IBA mesurées pour tous les échantillons.

6.1.3 Résultats

Isothermes d'adsorption et de désorption

Les figures 6.3 et 6.4 présentent les isothermes d'adsorption et de désorption mesurées pour les six échantillons. Pour chaque échantillon, nous représentons la teneur en eau en fonction de la pression relative en vapeur d'eau : P/P_s (également appelée humidité relative) en échelle linéaire et logarithmique. L'échelle linéaire est la manière la plus classique de représenter les isothermes et permet la comparaison des formes d'isothermes avec la majorité des données de la littérature (Gregg et Sing, 1982). L'échelle logarithmique est par contre plus appropriée dans le cas de la surface martienne où l'humidité relative est susceptible de varier sur plusieurs ordres de grandeur. A 243 K (-30°C), la pression de saturation de l'eau est : $P_s = 0,37$ mbar (relation empirique de Wagner et Pruss, 2002).

Pour tous les échantillons, le processus de déshydratation consistant en un dégazage sous vide secondaire dynamique à 443 K pendant 10 heures ne permet pas d'atteindre un état anhydre. Sous ces conditions, toute l'eau physiquement adsorbée sur la surface des grains est désorbée et seule l'eau liée ou structurale subsiste. La quantité et le type de cette eau sont extrêmement

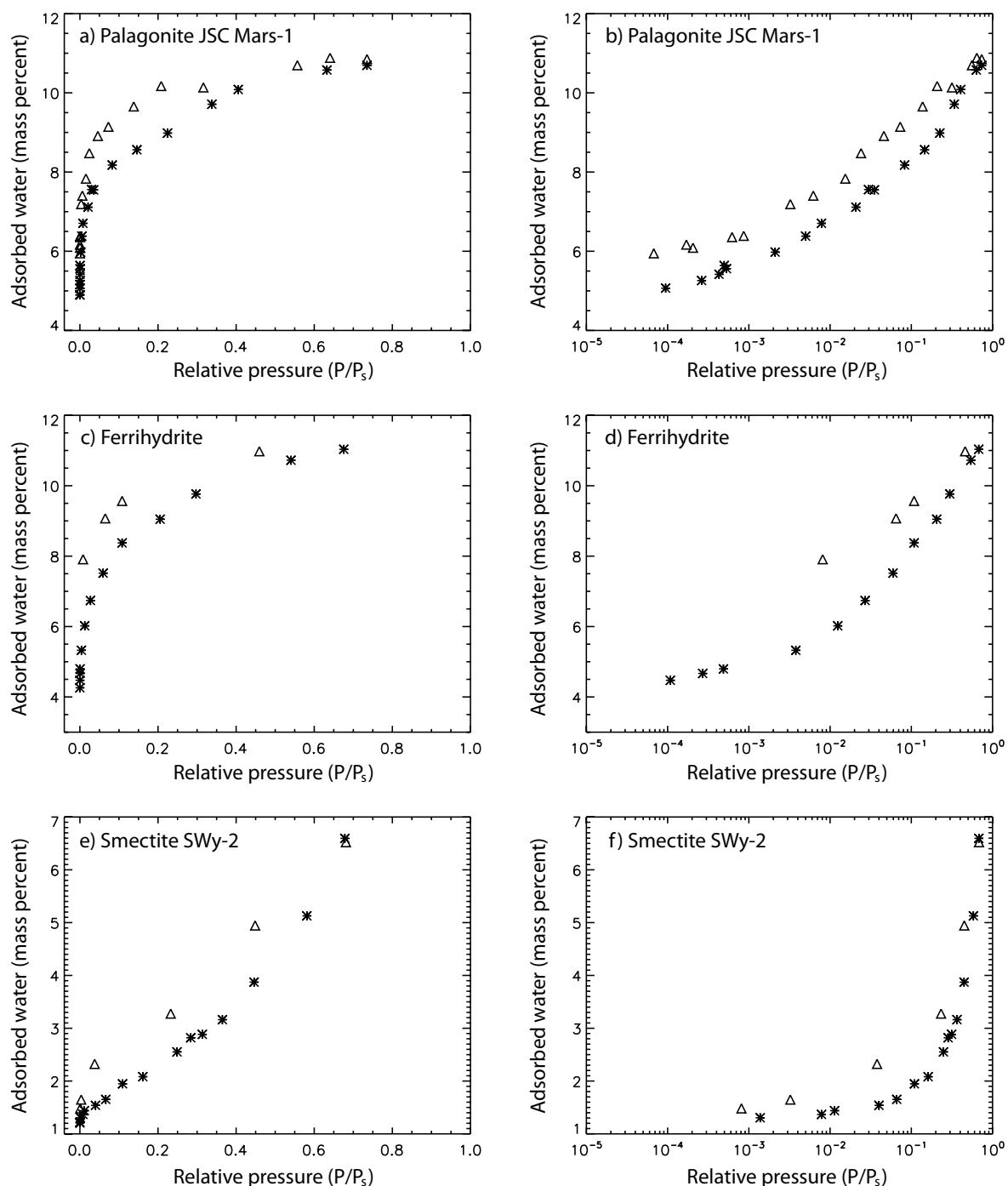


FIG. 6.3: Isothermes d'adsorption et de désorption à -30°C de trois matériaux différents : palagonite JSC Mars-1 (a,b), ferrihydrite (c,d) et smectite SWy-2 (e,f). Pour chaque échantillon, la teneur en eau est représentée en fonction de la pression relative en vapeur d'eau en échelle linéaire et logarithmique (respectivement colonne de gauche et de droite).

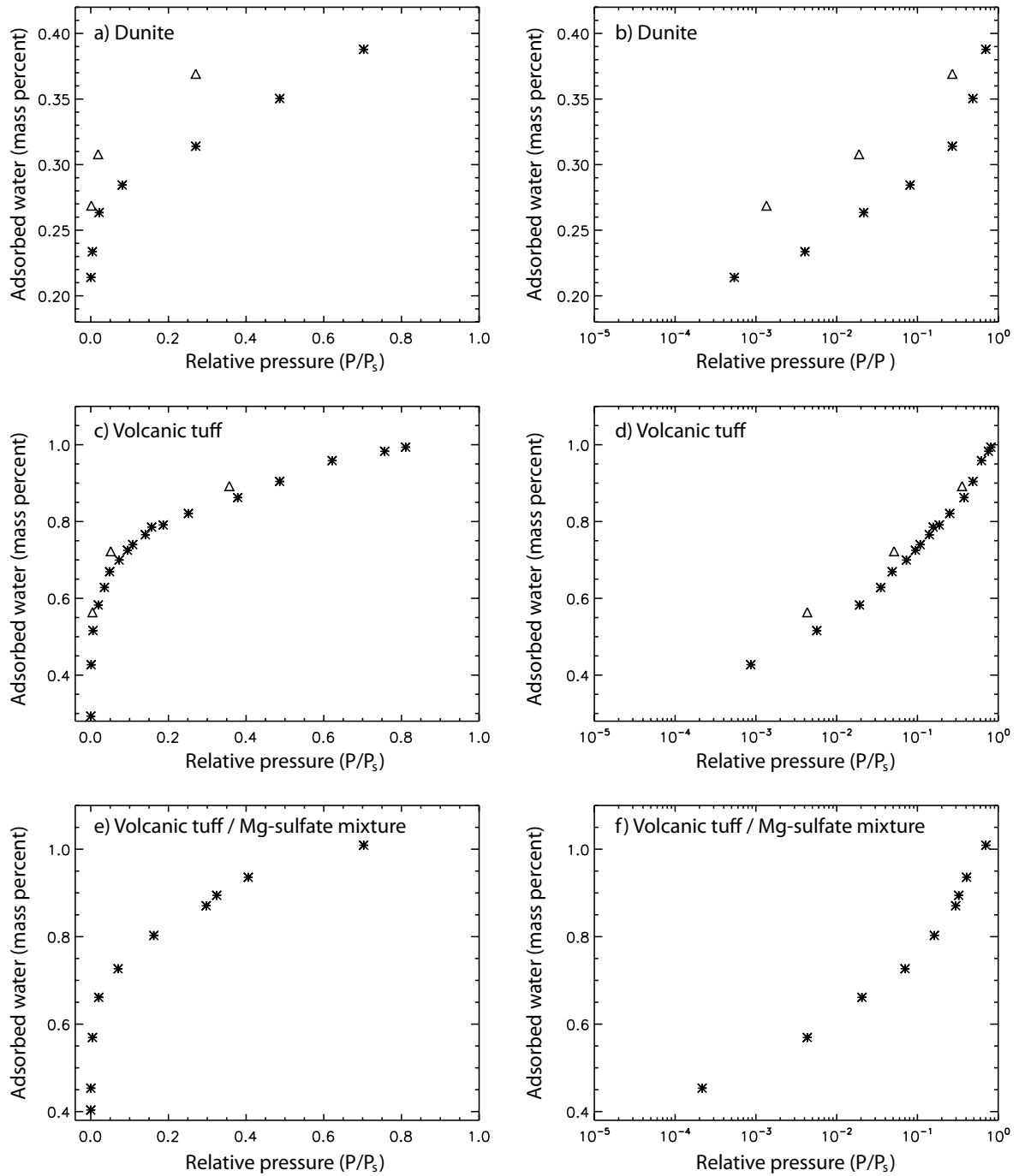


FIG. 6.4: Isothermes d'adsorption et de désorption à -30°C de trois matériaux différents : dunite (a,b), tuff basaltique (c,d) et mélange tuff basaltique / sulfate de magnésium (e,f). Pour chaque échantillon, la teneur en eau est représentée en fonction de la pression relative en vapeur d'eau en échelle linéaire et logarithmique (respectivement colonne de gauche et de droite).

	JSC Mars-1	Ferri- hydrite	Smectite SWy-2	Dunite	Tuff ba- saltique	Tuff + Mg-sulfate
Après déshydrata- tion	5,0 %	4,3 %	1,2 %	0,2 %	0,3 %	0,4 %
Après hydratation ($p/p_s \approx 0,75$)	10,7 %	11 %	6,6 %	0,4 %	1,0 %	1,0 %

TAB. 6.2: Teneur en eau (% en masse) des six échantillons à la fin du processus de déshydratation et à la fin de toutes les étapes d'hydratation ($p/p_s \approx 0,75$).

variables selon les échantillons. La tableau 6.2 résume la teneur en eau des échantillons après déshydratation.

La teneur en eau maximale atteinte à la fin des étapes d'adsorption successives est également reportée pour chaque échantillon dans le tableau 6.2. Nous observons une forte variabilité de la différence entre teneur en eau avant et après hydratation, de moins de 0,2 % (dunite) à plus de 6 % (ferrihydrite). Malgré ces différences majeures sur l'aspect quantitatif de l'adsorption, les formes des isothermes restent assez proches pour tous les matériaux à l'exception de la smectite SWy-2. Pour ce minéral, on observe une convexité vers l'axe des abscisses en échelle linéaire, contrairement à tous les autres échantillons. Pour ces derniers, on peut observer une certaine variabilité des formes d'isothermes résidant dans le rapport des variations relatives à basse ($< 0,1$) et haute ($> 0,1$) pressions relatives et dans la forme du « coude » entre ces deux domaines. Les formes des isothermes sont décrites de manière détaillée et comparées aux formes classiques de la classification BDDT (Brunauer *et al.*, 1940) dans la section « discussion ». La classification BDDT est elle-même décrite en détail au chapitre 2, section 1 et les cinq formes classiques d'isothermes sont reproduites en figure 2.4.

Ces formes d'isothermes sont correctement reproduites par le modèle BET (Brunauer *et al.*, 1938) pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 (Gregg et Sing, 1982). De plus amples explications sur ce modèle, les équations utilisées (équations 2.2 et 2.3) et les hypothèses sous-jacentes sont disponibles au chapitre 2, section 1. Nous avons réalisé des ajustements selon le modèle BET pour tous les échantillons, y compris la smectite SWy-2. La qualité de l'ajustement est très satisfaisante dans tous les cas mais la dispersion est tout de même plus marquée pour la smectite. La figure 6.5 présente les ajustements au modèle BET pour les six échantillons alors que le tableau 6.3 résume les résultats en terme de propriétés d'adsorption d'eau.

La diversité manifeste des paramètres BET mesurés illustre les différences de surface spécifique d'adsorption et de distribution d'énergie des sites d'adsorption entre les échantillons. Ces valeurs sont comparées à d'autres valeurs de la littérature dans la section « discussion ».

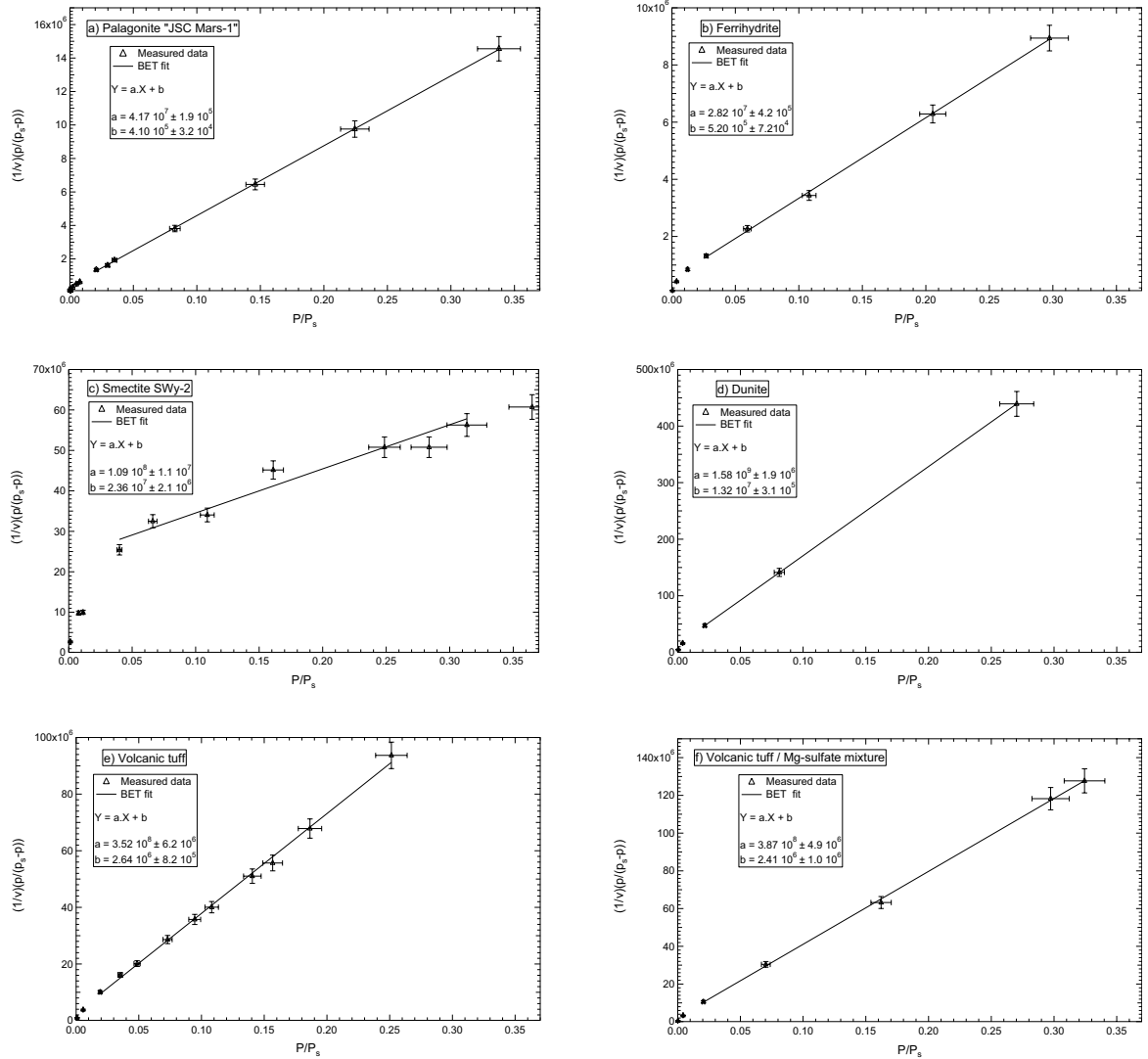


FIG. 6.5: Ajustements BET réalisés pour tous les échantillons. Le modèle est appliqué sur la gamme de pression relative : 0,05 - 0,35 comme recommandé par Gregg et Sing (1982). Néanmoins, on observe que le domaine de linéarité s'étend souvent à plus basse pression relative.

Une hystérésis notable entre les branches en adsorption et en désorption est mise en évidence pour tous les échantillons. Pour la même valeur de pression relative en vapeur d'eau, la force des bandes d'hydratation est toujours plus élevée sur la branche en désorption que sur la branche en adsorption. L'hystérésis est cependant plus ou moins développée selon l'échantillon. De plus, pour la plupart des échantillons étudiés, cette hystérésis persiste à faible pression relative. Nous avons testé la possibilité que cette hystérésis apparente ne soit en réalité que le résultat de cinétiques de désorption très lentes. L'intervalle de temps entre les mesures de deux spectres consécutives à deux étapes de désorption d'eau a été porté à plus de trois jours dans le cas du JSC Mars-1. Aucun changement notable n'a résulté de cet accroissement de l'intervalle de temps. Nous avons finalement testé la stabilité à plus haute température

	JSC Mars-1	Ferrihydrite	Smectite SWy-2	Dunite	Tuff vol- canique	Tuff + sulfate Mg
C	133,8	59,0	5,6	120,1	134,3	161,6
SSA (m ² /kg)	1,12(1) 10 ⁵	1,41(4) 10 ⁵	5,47(4) 10 ⁴	2,81(4) 10 ³	1,37(3) 10 ⁴	1,30(2) 10 ⁴

TAB. 6.3: Paramètres BET estimés par ajustement des isothermes d'adsorption des six matériaux. C est la « constante d'adsorption » ou « paramètre BET ». SSA est la « Specific Surface Area » ou surface spécifique d'adsorption. Pour les valeurs de SSA, le chiffre entre parenthèses indique l'erreur sur le dernier chiffre.

de l'eau subsistant dans l'échantillon après un cycle adsorption / désorption complet. La température de l'échantillon a été portée jusqu'à +20°C par pas de 10°C. Aucun changement dans la force ou la forme des bandes d'absorption de l'hydratation n'a été relevé. Pour les autres échantillons, le temps d'équilibre pour les derniers points de la branche en désorption a été porté à 12 heures au minimum et jusqu'à quelques jours dans certains cas. Par contre, l'étude de l'effet d'une augmentation de température n'a pas été réalisée comme pour JSC Mars-1.

Spectres proche infrarouge

Les figures 6.6 à 6.11 présentent les spectres en réflectance de chacun des six matériaux équilibrés sous différentes valeurs de pression relative en vapeur d'eau. Les valeurs de pression relative (p/p_s) à l'équilibre sont reportées dans les légendes de chaque graphique. Notons que pour des raisons de clarté des graphiques, tous les spectres en réflectance ne sont pas représentés. Pour cette raison, il y a plus de points sur les isothermes des figures 6.3 et 6.4 que de spectres sur les figures 6.6 à 6.11.

En réponse à la forte adsorption d'eau sur les échantillons, les signatures spectrales de l'eau d'hydratation présentent une forte variabilité pour tous les échantillons. Au cours des adsorptions d'eau successives, une importante augmentation de la force de la bande à 3 μm est évidente pour tous les minéraux. Sur l'aile droite de la bande (du côté des grandes longueurs d'onde), l'absorption due à l'eau adsorbée s'étend bien au delà de 4 μm , jusqu'à 4,2 μm comme cela est visible sur les spectres représentés, et même jusqu'à 4,7 μm (données spectrales complémentaires, non présentées ici). Sur l'autre aile de la bande, du côté des courtes longueurs d'onde, une faible absorption est visible entre 2,35 et 2,55 μm pour tous les échantillons à l'exception de la dunite. Le comportement spectral des échantillons entre 2,55 et 2,70 μm est difficile à décrire à cause de l'absorption à 2,60 μm de la vapeur d'eau contenue dans l'enceinte. Le maximum d'absorption dans la bande à 3 μm semble localisé près de 2,90 μm .

Entre 2,7 et 2,9 μm , la forme de la bande de l'eau est souvent affectée par la bande d'absorption des ions hydroxyle (OH^-) centrée sur 2,75 μm qui domine cette région du spectre pour la

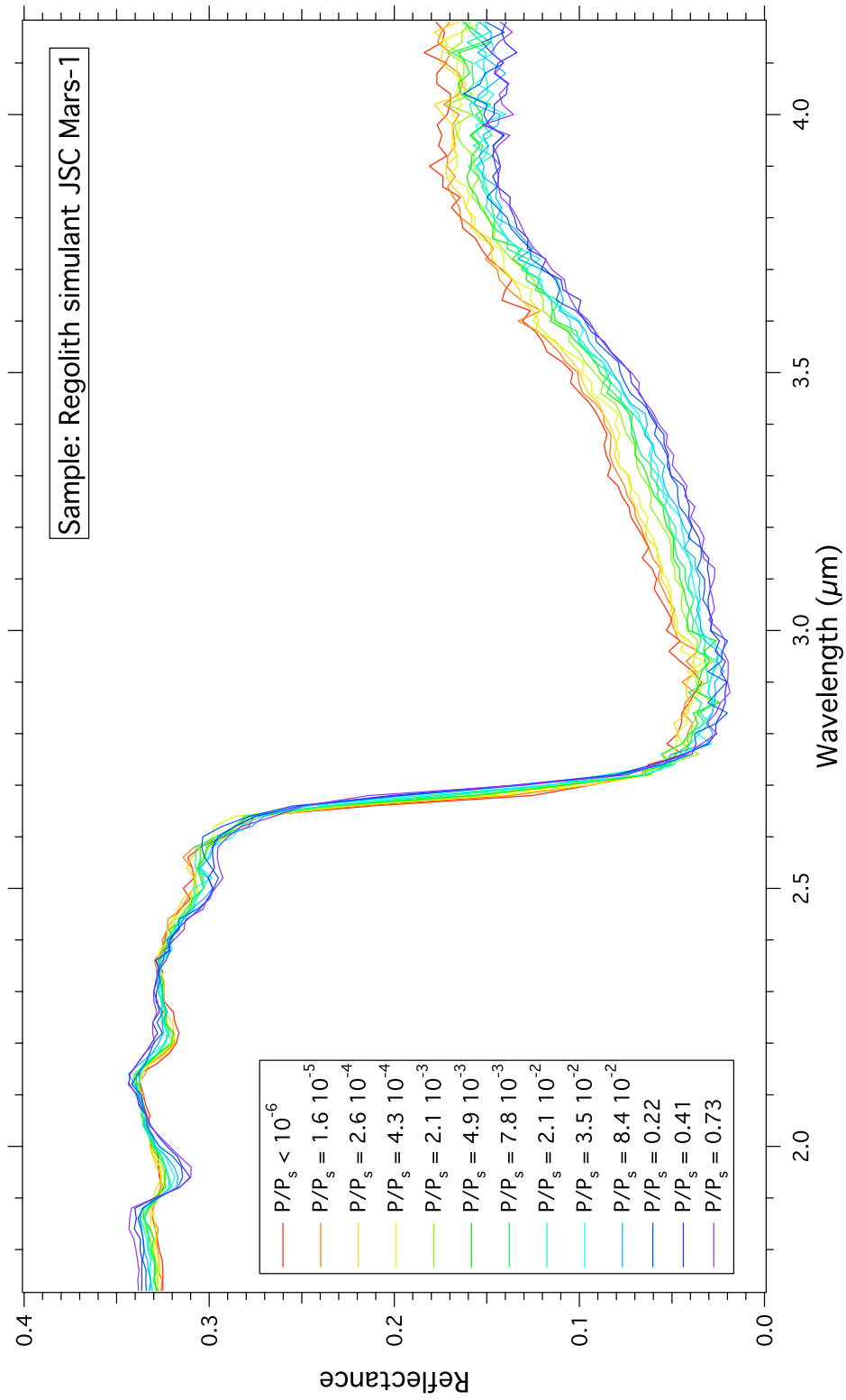


FIG. 6.6: Spectres en réflexion de l'échantillon de palagonite JSC Mars-1 pour différentes valeurs de pression relative en vapeur d'eau dans la cellule.

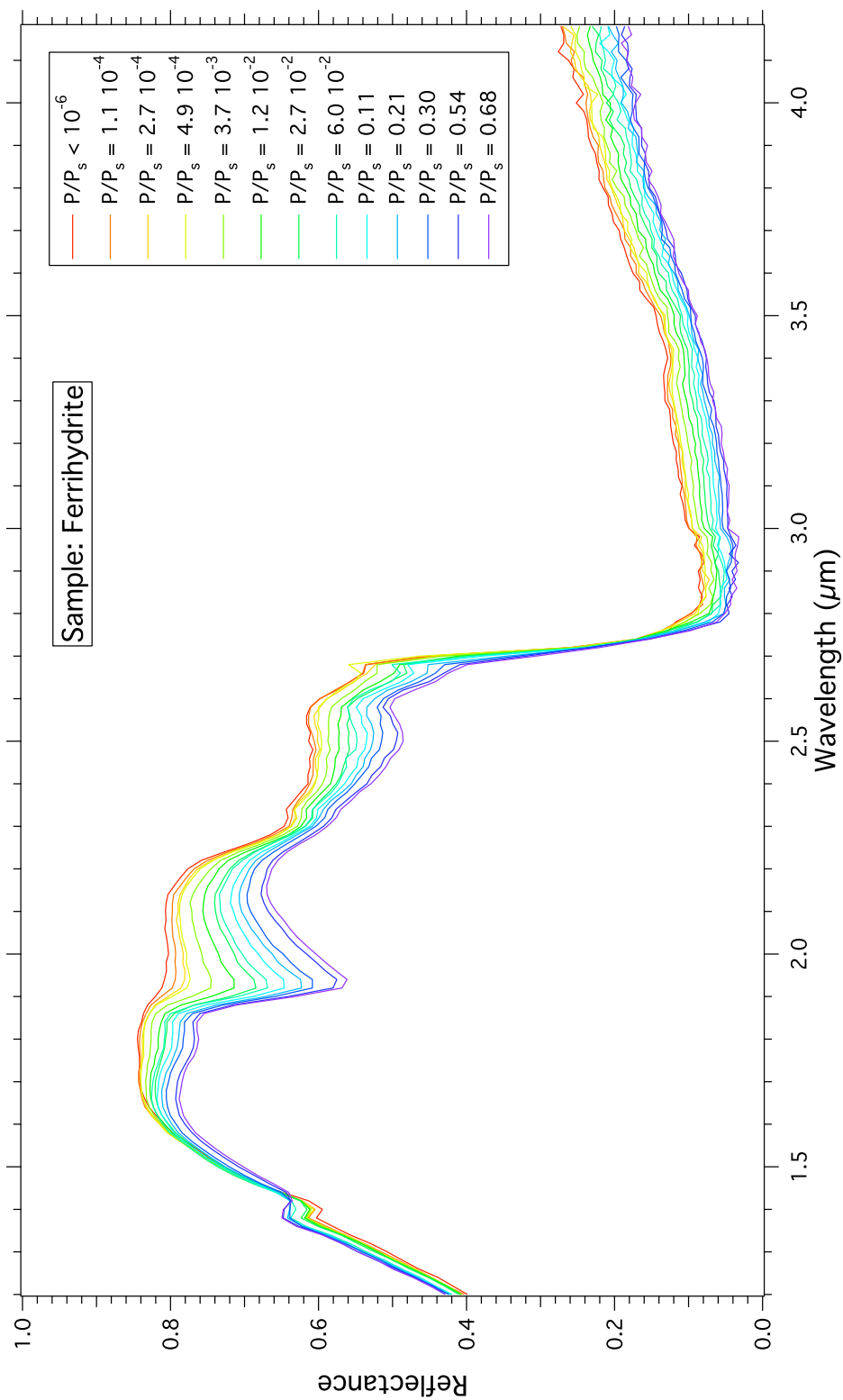


FIG. 6.7: Spectres en réflexion de l'échantillon de ferrihydrite pour différentes valeurs de pression relative en vapeur d'eau dans la cellule.

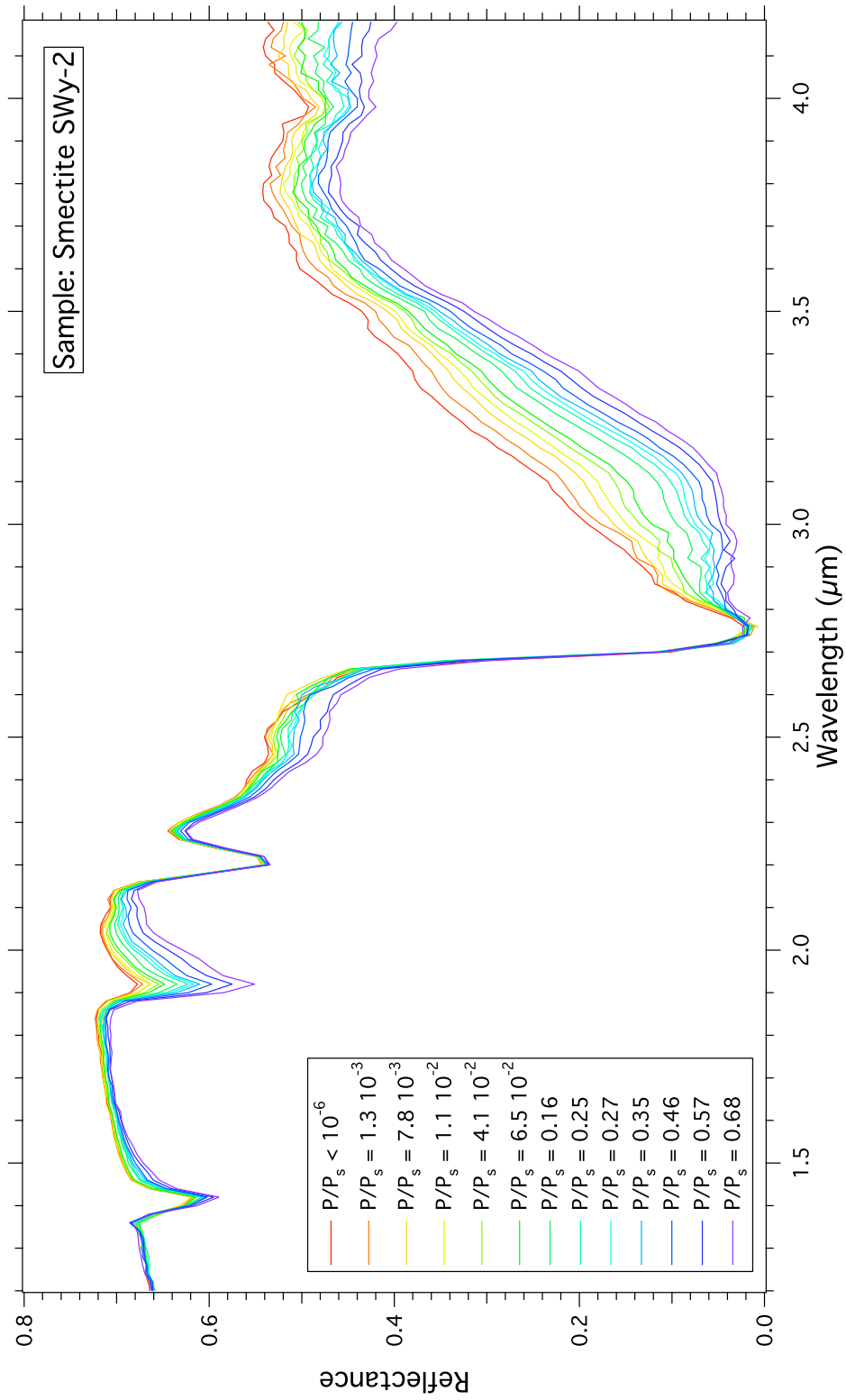


FIG. 6.8: Spectres en réflexion de l'échantillon de smectite SWy-2 pour différentes valeurs de pression relative en vapeur d'eau dans la cellule.

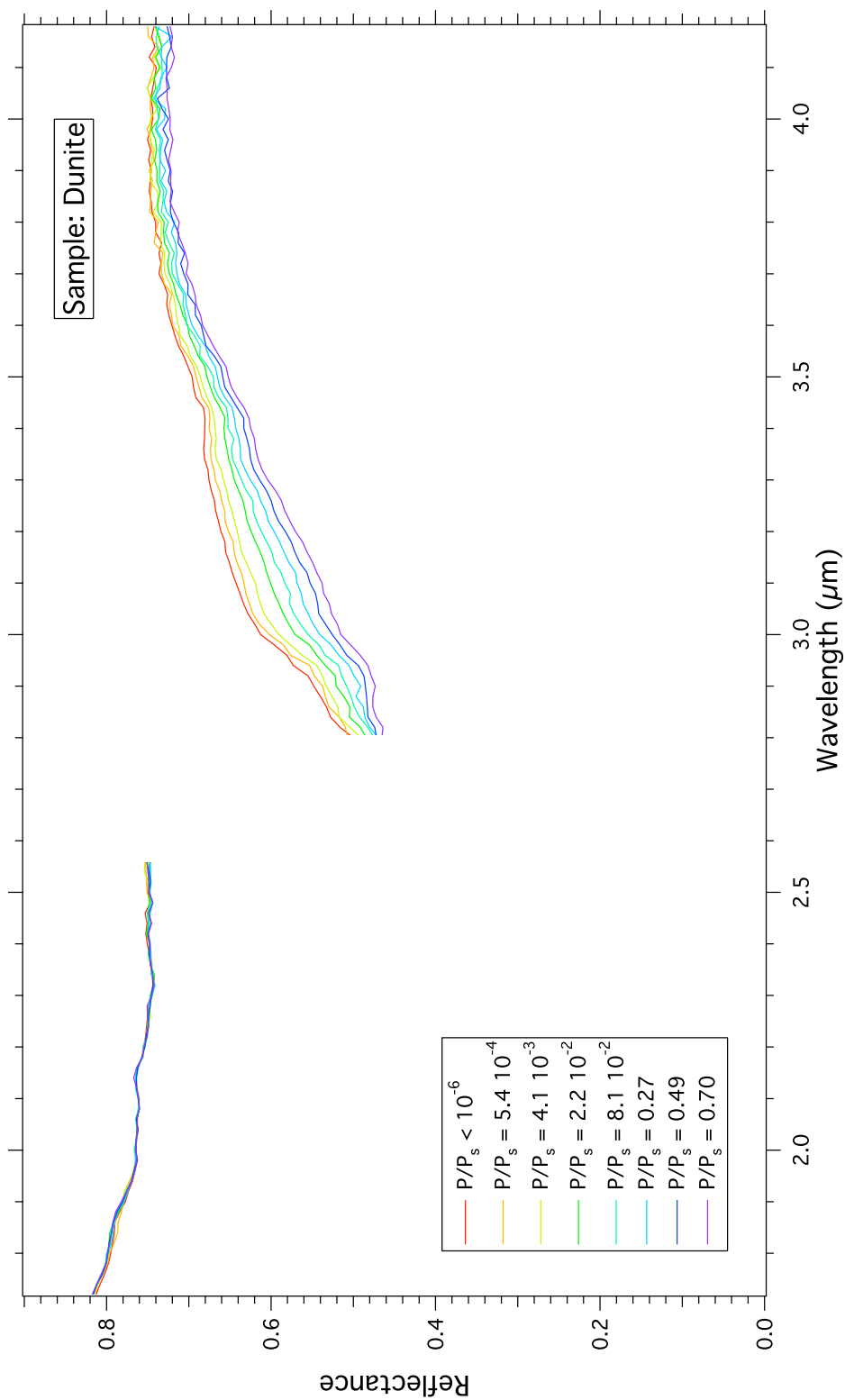


FIG. 6.9: Spectres en réflexion de l'échantillon de dunite pour différentes valeurs de pression relative en vapeur d'eau dans la cellule.

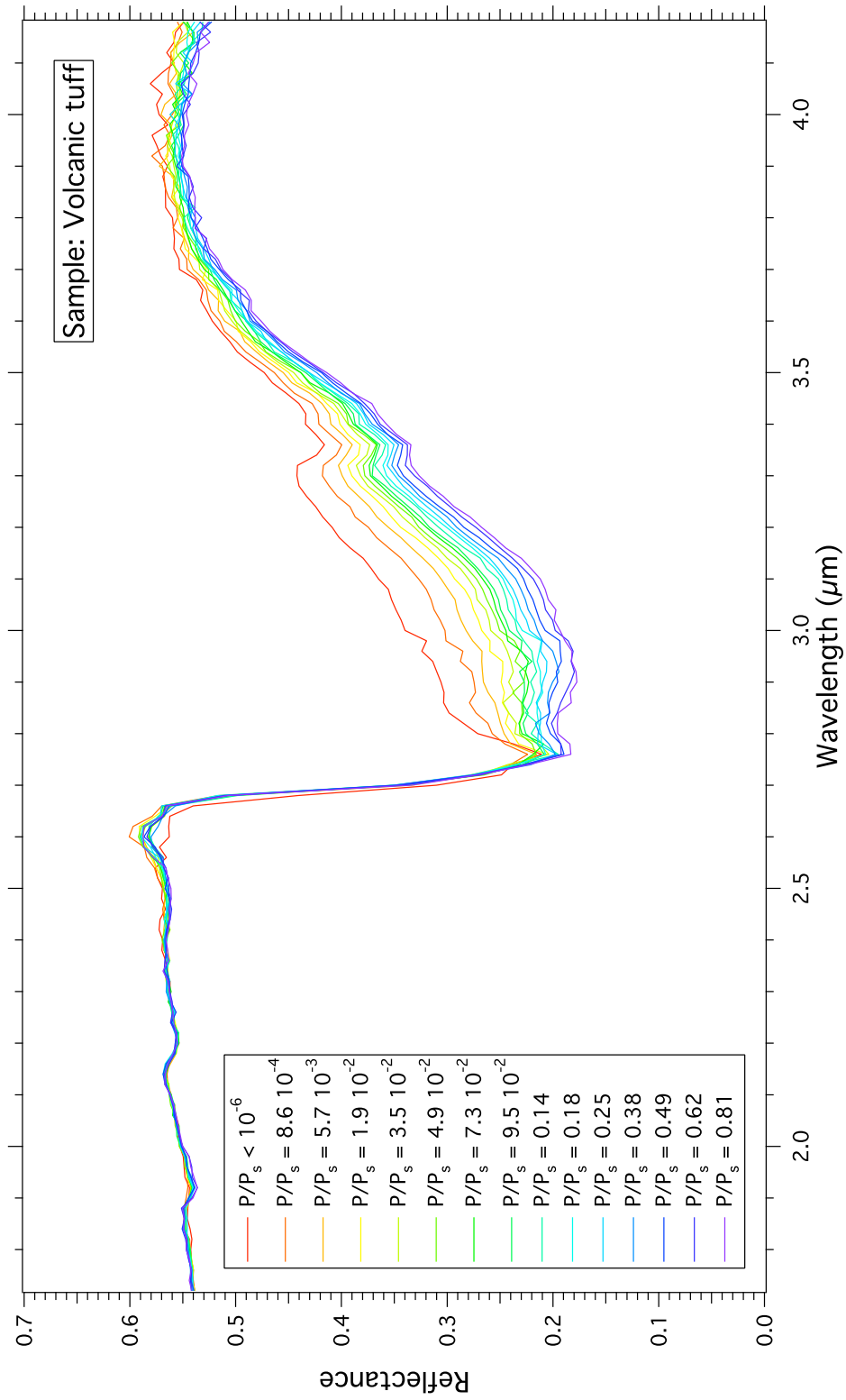


FIG. 6.10: Spectres en réflexion de l'échantillon de tuff volcanique pour différentes valeurs de pression relative en vapeur d'eau dans la cellule.

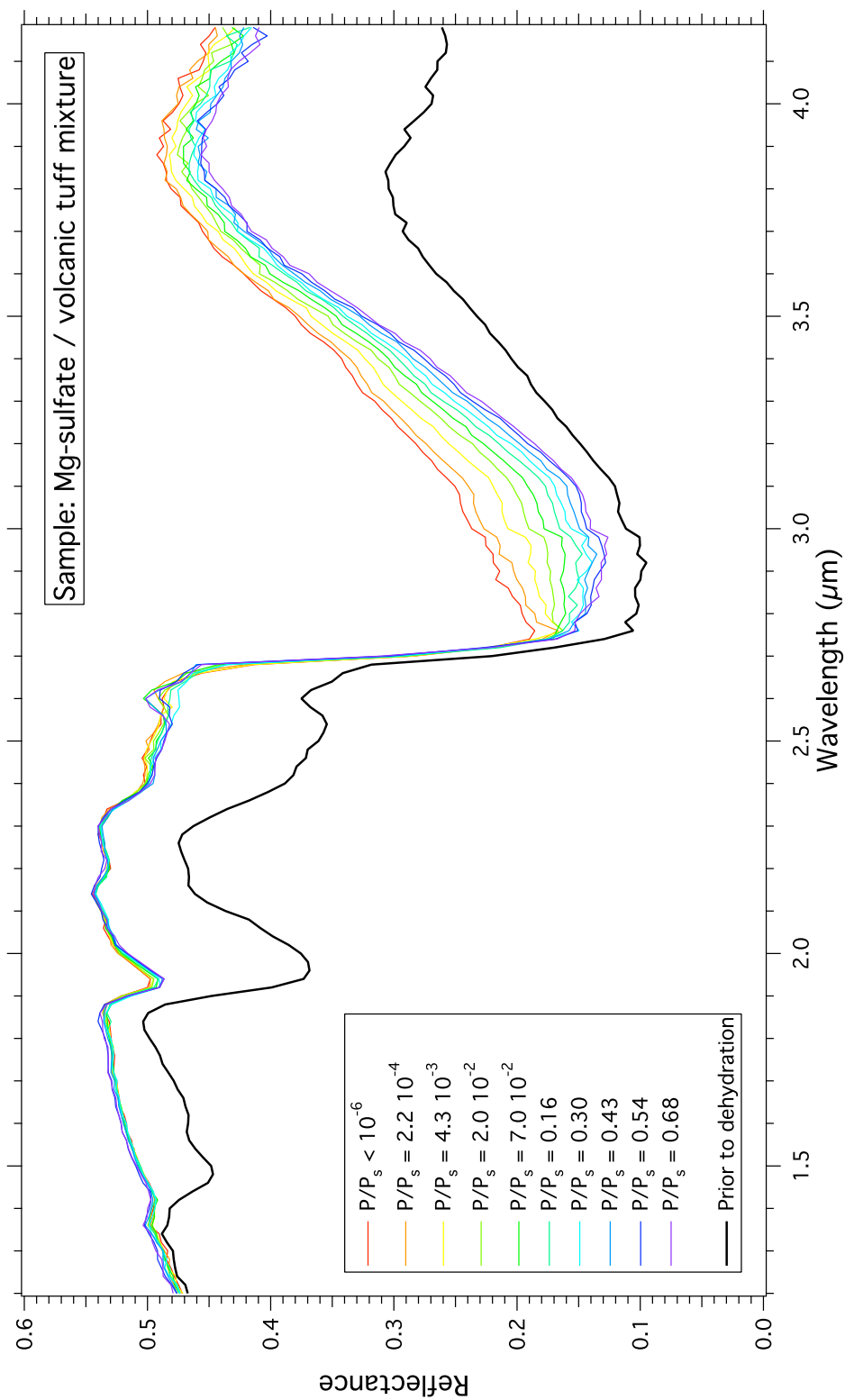


FIG. 6.11: Spectres en réflexion de l'échantillon de mélange de tuff volcanique et de sulfate de magnésium pour différentes valeurs de pression relative en vapeur d'eau dans la cellule.

smectite et le tuff volcanique. Les deux bandes d'absorption des ions hydroxyle, à 2,2 et 2,75 μm , restent remarquablement stables durant l'adsorption d'eau dans le cas de la smectite SWy-2. Dans le cas du tuff volcanique, au fur et à mesure que de l'eau est adsorbée sur l'échantillon, la bande d'absorption de l'eau masque progressivement la bande de l'ion hydroxyle à 2,75 μm . De façon similaire, l'absorption à 3,4 μm attribuée à un composant organique est presque entièrement masquée par l'aile droite (grande longueur d'onde) de la bande à 3 μm . Pour la smectite SWy-2, nous observons le même comportement avec la faible bande des carbonates (composé mineur de cet échantillon) à 4 μm . A 1,4 μm , l'absorption de l'eau se superpose partiellement à l'absorption des ions hydroxyle. Comme l'absorption due à l'eau est décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à OH^- , l'aile à grande longueur d'onde de la bande à 1,4 μm est affectée par l'adsorption d'eau alors que l'autre aile de la bande ne l'est pas.

Une augmentation importante de la force de la bande à 1,9 μm est visible pour les échantillons de palagonite JSC Mars-1, ferrihydrite et smectite alors qu'elle est à peine discernable pour le tuff volcanique, pur ou mélangé avec le sulfate de magnésium. Aucune absorption n'est par contre observée pour la poudre de dunite, même en approchant de la pression de saturation. Des décalages des positions des bandes et de leurs formes sont également visibles sur les spectres. Ces effets seront plus clairement mis en évidence dans la section « discussion » grâce au calcul de ratios entre les spectres du même matériau mesurés pour différentes valeurs de pression relative.

Hormi les variations touchant aux bandes d'absorption, des changements dans le continuum des spectres sont également notables pour les échantillons JSC Mars-1 et ferrihydrite. Nous attribuons ces évolutions du continuum à des variations des propriétés physiques de l'échantillon durant la phase d'hydratation (volume, densité, porosité...). Nous avons de plus observé, pour ces deux mêmes échantillons, une diminution de leur volume lors de la phase de déshydratation sous haute température et vide dynamique. Il semble donc parfaitement cohérent d'attribuer la variabilité de l'« albédo » de ces deux matériaux à des changements de texture pendant les phases d'hydratation et de déshydratation. On peut néanmoins opérer une distinction fondamentale entre les comportements de la ferrihydrite et du JSC Mars-1. Pour ce dernier, le niveau moyen de réflectance dans le continuum est maximum pour l'échantillon ayant la teneur en eau la plus élevée. Ceci est bien visible à 1,8 et 2,1 μm sur les spectres de la figure 6.6 mais reste également vrai à des longueurs d'onde plus courtes dans le proche infrarouge et le visible (données complémentaires sur la gamme : 0,5 - 1,8 μm , non présentées).

Sur la gamme : 0,5 - 1,4 μm , la ferrihydrite présente également le niveau de réflectance dans le continuum le plus élevé pour la teneur en eau la plus élevée. Cependant, aux longueurs d'onde plus élevées (1,4 - 4,7 μm), la réflectance diminue partout lorsque la teneur en eau augmente et ce même en dehors des bandes d'absorption de l'eau classiquement définies. De plus, une forte pente spectrale orientée vers les grandes longueurs d'onde (pente « bleue ») se développe lorsque de l'eau s'adsorbe sur l'échantillon. Nous attribuons cet effet spectral à

la large absorption par l'eau décrite par Bishop *et al.* (1994) qui rentre en compétition avec l'effet contraire induit par l'albédo sur les changements de texture.

Dans le cas du mélange entre tuff volcanique et sulfate de magnésium, nous représentons également le spectre de l'échantillon avant toute déshydratation. Le sulfate de magnésium introduit dans le mélange initial est de l'epsomite ($MgSO_4, 7H_2O$). Après déshydratation à 170°C sous vide secondaire, une phase moins hydratée est obtenue. La comparaison avec les spectres en réflectance des différents hydrates du sulfate de magnésium publiés par Bonello *et al.* (2005) suggère la phase monohydratée : kiésérite ($MgSO_4, H_2O$). Durant les étapes d'hydratation successives, l'évolution des spectres en réflectance montre l'adsorption d'eau sur l'échantillon mais ne montre aucune indication d'un quelconque changement de phase du sulfate. Le temps total entre la première et la dernière injection d'eau était de quatre jours. L'humidité relative dans la cellule a alors été maintenue stable dans la cellule à une valeur de 0,73 pendant six jours. Le spectre mesuré au bout de ces six jours d'exposition à cette atmosphère humide ne montre toujours aucune trace d'un éventuel changement de phase. Cette observation suggère une cinétique très lente pour ces transitions de phase à 243 K, rendant incertaine leur influence sur les échanges d'eau à l'échelle du cycle diurne martien.

6.1.4 Discussion

Les deux méthodes de mesure utilisées dans cette étude, la spectroscopie et la thermodynamique, révèlent une diversité manifeste des interactions entre les six analogues martiens étudiés et la vapeur d'eau. Cette diversité des interactions est mise en évidence par les comparaisons entre différents échantillons mais est également observable pour un même échantillon sur différents domaines de pression relative en eau.

Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons : JSC Mars-1, ferrihydrite, dunite et tuff volcanique (pur et mélangé au sulfate de magnésium) présentent des formes globalement similaires. Dans la classification « BDDT » des formes d'isothermes (Brunauer *et al.*, 1940, voir également le chapitre 2, section 1), les isothermes de ces cinq matériaux peuvent être rapprochés du type II qui correspond à l'adsorption en surface des grains sur des matériaux non poreux et éventuellement du type I, à très basse pression relative, qui correspond à la présence de micropores (diamètre inférieur à 2 nm selon la terminologie de l'IUPAC).

La forme de l'isotherme de type II peut être ajustée par les relations du modèle BET (Brunauer *et al.*, 1938, voir également le chapitre 2, section 1) pour la gamme de pression relative : 0,05 - 0,35. Comme on peut le voir sur les figures 3 et 4, ce type d'isotherme est caractérisé par une rapide hausse de la teneur en eau à faible pression relative correspondant à la mise en place

de la première monocouche de molécules d'eau ($p/p_s \sim 0,25$) et une augmentation continue mais plus lente à plus haute pression correspondant à la formation des couches multiples de molécules d'eau.

La microporosité entraîne une augmentation très rapide de la quantité d'eau adsorbée à très basse pression relative ($p/p_s < 0,05$) et une hysteresis persistante à basse pression relative. Ces deux caractéristiques sont plus aisément observées lorsque l'on représente l'isotherme en échelle de pression relative logarithmique. L'hystérésis est généralement attribuée à des molécules d'eau très fortement adsorbées dans les micropores et qui peuvent potentiellement rester piégées à l'intérieur de ceux-ci pendant des durées infinies si l'on n'augmente pas la température. Ainsi, la microporosité est nécessaire pour expliquer les comportements à très basse pression relative de JSC Mars-1, de la ferrihydrite et de la dunite. Le cas du tuff volcanique est moins clair car l'hystérésis à basse pression est peu marquée mais l'adsorption d'eau à très faible pression relative ($10^{-3} - 10^{-2}$) est nette.

Delmelle *et al.* (2005) ont étudié les propriétés d'adsorption de six échantillons de poussières volcaniques tout en caractérisant indépendamment leurs porosités. Ces auteurs n'ont pas mis en évidence de microporosité mais observent néanmoins une hystérésis à très basse pression relative sur certains échantillons. Une autre hypothèse est donc avancée pour expliquer l'hystérésis : l'hydroxylation de la surface des minéraux au contact de la vapeur d'eau. Delmelle *et al.* (2005) étayaient cette hypothèse grâce à la comparaison des spectres proche infrarouge avant et après la série complète des mesures sur l'échantillon. Dans notre cas, nous n'observons aucun indice d'hydroxylation du tuff basaltique étudié, qu'il soit employé pur ou mélangé au sulfate de magnésium.

Contrastant avec tous les autres échantillons, la smectite SWy-2 présente une isotherme de forme particulière caractérisée par une convexité orientée vers l'axe des abscisses à haute pression relative. Cette forme d'isotherme apparaît intermédiaire entre les types II et III de la classification BDDT. L'isotherme de type III est associée à de faibles interactions adsorbant - adsorbat qui inhibent l'adsorption à basse pression relative. Le sens particulier de la convexité à pression relative plus élevée est expliqué par un processus coopératif où l'adsorption de la première molécule d'eau facilite l'adsorption des suivantes (Gregg et Sing, 1982). Dans le cas des smectites, ce comportement est bien documenté grâce à un vaste panel de méthodes de caractérisation (e.g. Rinnert, 2004; Salles *et al.*, 2008). La solvation des cations interfoliaires (majoritairement Na dans le cas de la smectite SWy-2) entraîne le gonflement de l'espace interfoliaire, permettant l'adsorption en son sein d'un grand nombre de molécules d'eau. Dans le cas des smectites sodiques, le gonflement n'a lieu qu'à des pressions relatives supérieures à 0,1. Ceci explique la place intermédiaire de cette isotherme car la convexité particulière qui définit le type III n'est évidente qu'aux pressions relatives élevées. À plus faible pression, l'adsorption modérée de molécules d'eau en surface des grains produit un isotherme de type II. Nous n'observons aucun indice pleinement convaincant de l'existence d'une microporosité pour la smectite SWy-2. Une très faible hystérésis résiduelle à $p/p_s = 10^{-3}$ peut sans doute

être expliquée par la subsistance d'un certain nombre de molécules d'eau fortement liées au cation interfoliaire associée au caractère non totalement réversible du cycle gonflement / dégonflement. Salles *et al.* (2008) ont mesuré la distribution de taille des pores d'une smectite sodique très semblable à celle étudiée ici et ont classifié tous les pores comme des mésopores (> 2 nm).

Résultats du modèle BET

Comme on le voit sur la figure 6.5, le modèle BET (Brunauer *et al.*, 1938) s'applique de façon satisfaisante à nos mesures sur la gamme de pression relative : 0,05 - 0,35. Les résultats des ajustements linéaires (pente et ordonnée à l'origine) sont convertis en valeurs de surface spécifique, « Specific Surface Area » : SSA en anglais (en m^2/kg) et en valeur du « paramètre BET » : C (sans dimension). Ces valeurs pour les six échantillons sont reportées dans le tableau 6.3. La surface spécifique (SSA) varie d'un facteur 40 au sein de notre gamme d'échantillons du plus faible (dunite) au plus fort (ferrihydrite) adsorbant. La surface spécifique de JSC Mars-1 est proche de celle de la ferrihydrite, de l'ordre de $10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$. La valeur pour la smectite SWy-2 est deux fois plus faible, $5 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$. La surface spécifique pour le tuff volcanique, pur et mélangé au sulfate de magnésium, est de l'ordre de $10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$. La dunite montre une valeur plus faible d'un ordre de grandeur : $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Plusieurs valeurs de SSA pour la montmorillonite mesurées grâce à la méthode BET sont publiées dans la littérature. Chevrier *et al.* (2008) obtiennent une valeur de $9 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$, proche de celle que nous observons pour SWy-2. Au contraire, Zent et Quinn (1997) mentionnent une valeur de $6,6 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$, plus de dix fois supérieure à la valeur que nous mesurons. Une valeur similaire avait auparavant été obtenue par Mooney *et al.* (1952). Chevrier *et al.* (2008) émettent l'hypothèse que la différence entre la valeur qu'ils mesurent et celles préalablement publiées tient au fait qu'ils réalisent leurs mesures sous une atmosphère de CO_2 contrairement aux autres travaux cités. Cependant, en réalisant les mesures sous une atmosphère de vapeur d'eau pure, nous trouvons une valeur proche de celle de Chevrier *et al.* (2008). Il est possible que la valeur plus faible que nous obtenons soit due à l'utilisation de petits agglomérats des particules fines (25 - 50 μm). Cependant, une autre source de différences entre les valeurs présentées dans différents articles pourrait résider dans la façon même dont la méthode BET est appliquée sur les mesures.

Les smectites, comme d'autres phyllosilicates, ont la capacité de gonfler lorsqu'elles adsorbent de l'eau. Lors de ce gonflement, la surface spécifique et la constante C sont continuellement modifiées. Or, le modèle BET est généralement appliqué sur la gamme de pression relative : 0,05 - 0,35 qui est la gamme de linéarité (dans le système particulier de coordonnées BET) pour la grande majorité des échantillons. Ce n'est par contre généralement pas le cas pour les smectites qui peuvent présenter sur cette gamme différents domaines de linéarité correspondant à différentes valeurs des paramètres SSA et C. Salles (2006) utilise deux gammes différentes de pression relative : 0,05 - 0,10 et 0,10 - 0,25 pour définir deux valeurs de SSA

et C correspondant respectivement à l'adsorption sur les surfaces externes et à l'adsorption dans l'espace interfoliaire. Par conséquent, selon la gamme de pression relative choisie pour appliquer l'ajustement BET, les valeurs des paramètres obtenus peuvent montrer une large variabilité.

Des valeurs de SSA sont publiées par Delmelle *et al.* (2005) pour six échantillons de poussières volcaniques d'origines et de compositions différentes. Les valeurs obtenues sont comprises entre $5 \cdot 10^3$ et $2 \cdot 10^4$ m²/kg. Des valeurs de SSA sont également publiées pour des poudres basaltiques par Zent et Quinn (1997) et Bryson *et al.* (2008), entre $1,5$ et $2,6 \cdot 10^4$ m²/kg selon la taille des grains. Ces valeurs sont proches de celles que nous obtenons pour le tuff basaltique : $1,4 \cdot 10^4$ m²/kg.

Des isothermes d'adsorption mesurées à l'azote par Weidler (1997) permettent de déterminer des valeurs de SSA entre $2,7$ et $3,1 \cdot 10^5$ m²/kg selon la méthode de préparation des échantillons. Avec l'eau, nous obtenons une mesure du même ordre de grandeur mais inférieure d'un facteur deux.

Nos six échantillons couvrent une très large gamme de la constante d'adsorption : C , entre 5 et 160, mettant ainsi en évidence une très forte variabilité de l'énergie des interactions entre eau et minéraux. Delmelle *et al.* (2005) indiquent des valeurs du paramètre C pour leurs six échantillons de poussières volcaniques. Comme ces valeurs sont mesurées à 303 K par ces auteurs mais sont très dépendantes de la température, nous les extrapolons à la température à laquelle nos mesures sont réalisées (243 K) en utilisant les équations de Brunauer *et al.* (1938). Les valeurs extrapolées sont comprises entre 42 et 207 à 243 K, en bon accord avec la valeur que nous mesurons pour le tuff basaltique : 134. Bryson *et al.* (2008) indiquent une valeur pour la poudre basaltique de 70 une fois extrapolée à 243 K. Pour la smectite sodique, la valeur obtenue par Salles (2006) et extrapolée à 243 K est de 4. Nous obtenons une valeur de 5,6 pour la smectite SWy-2. Cette faible valeur de la constante C est à mettre en relation avec la convexité particulière de l'isotherme, proche du type III défini par : $C < 2$.

Signatures spectrales de l'eau dans les minéraux hydratés

La diversité des interactions entre eau et minéraux, révélée dans un premier temps par la quantification de l'eau adsorbée, les formes des isothermes d'adsorption et les résultats du traitement BET, est confirmée par l'analyse détaillée des spectres proche infrarouge.

Comparaison entre les différents échantillons. Pour chacun des six échantillons, nous calculons le rapport spectral entre les spectres en réflectance de l'échantillon dans son état le plus hydraté et dans son état le plus sec (figure 6.12). Ces rapports spectraux représentent l'absorption due à la totalité de l'eau incorporée dans les échantillons lors des étapes successives d'adsorption. Il est ainsi possible d'étudier les signatures spectrales de l'eau indépendamment d'autres signatures spectrales dans le minéral non liées à l'hydratation. Comme la différence

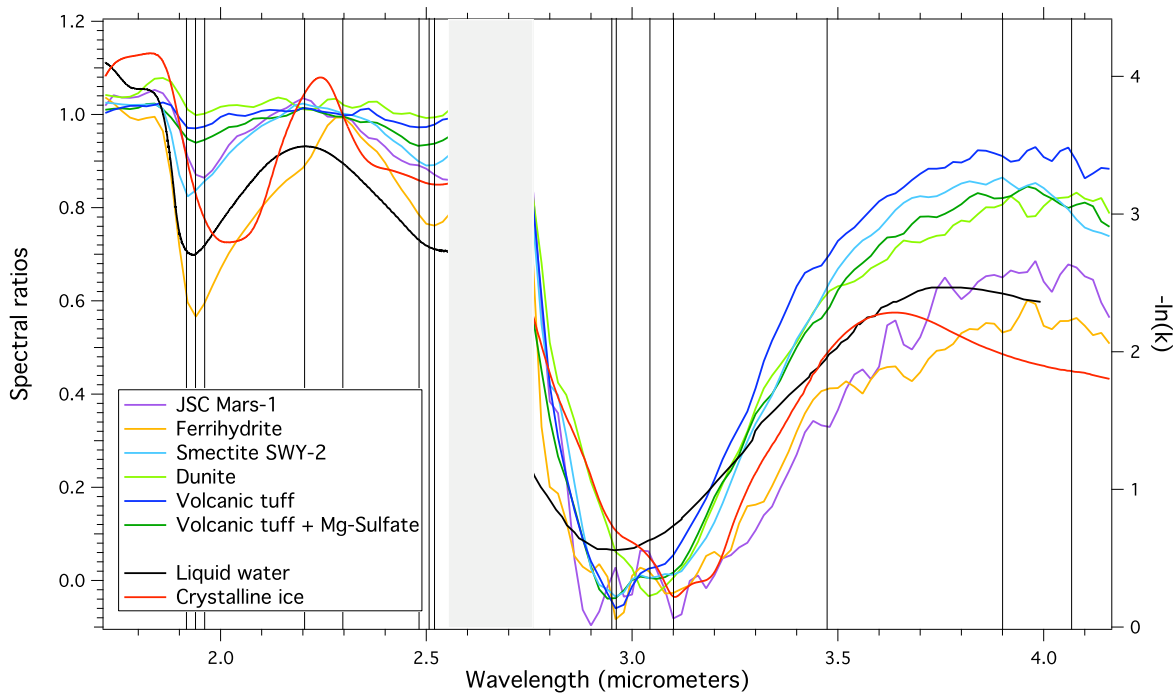


FIG. 6.12: Rapports spectraux entre l'état le plus hydraté et l'état le plus sec pour chacun des six échantillons. Ces rapports sont comparés aux coefficients d'absorption de l'eau liquide et de la glace cristalline.

de teneur en eau entre l'état le plus sec et le plus hydraté varie fortement selon les échantillons (voir tableau 6.2), nous avons choisi de normaliser tous les rapports spectraux au niveau d'une longueur d'onde dans le continuum (à $2,3 \mu\text{m}$) et d'une longueur d'onde au maximum de l'absorption dans la bande à $3 \mu\text{m}$ (à $3,02 \mu\text{m}$).

Pour comparaison des formes spectrales, nous représentons également $-\ln(k)$ pour l'eau liquide et la glace cristalline, où k est l'indice imaginaire des constantes optiques de l'eau. Ces constantes optiques sont déterminées pour l'eau cristalline à 145 K par Grundy et Schmitt (1998) et Schmitt *et al.* (1998) de l'infrarouge proche à lointain. Les constantes optiques de l'eau liquide sont déterminées par Grundy et Schmitt (1998) du visible au proche infrarouge et par Segelstein (1981) aux plus grandes longueurs d'onde. Ces différents jeux de constantes optiques sont représentés et décrits au chapitre 2, section 2.

Les signatures spectrales de l'eau adsorbée sur les six échantillons sont très proches de celles de l'eau liquide. Même la très faible absorption près de $1,8 \mu\text{m}$ qui est clairement visible sur les constantes optiques de l'eau liquide apparaît pour les plus hydratés des échantillons : JSC Mars-1 et ferrihydrite. Néanmoins, une comparaison détaillée permet de mettre en évidence certaines différences dans les bandes à $1,9$ et $3 \mu\text{m}$ à la fois entre les différents échantillons et par rapport à l'absorption de l'eau liquide. Le maximum d'absorption dans la bande à $1,9 \mu\text{m}$ est notamment observé à différentes positions selon l'échantillon. On le trouve à la longueur d'onde la plus courte, $1,92 \mu\text{m}$, pour la smectite SWy-2 et à la longueur d'onde la

	Minimum de la bande à 1,9 μm	Maximum après la bande à 1,9 μm	Minimum de la bande à 2,5 μm	Minimum de la bande à 3 μm	Forme spectrale autour de 3,5 μm	Maximum après la bande à 3 μm
JSC Mars-1	1,96	2,2	> 2,52	-	continue	4,0
Ferrihydrite	1,94	2,3	2,50 - 2,52	-	rupture de pente	4,0
Smectite SWy-2	1,92	2,2	2,50 - 2,52	2,96 ; 3,06	continue	3,9
Dunite	1,94	2,2	2,50 - 2,52	3,04	rupture de pente	4,1
Tuff volcanique	1,94	2,2	2,48	2,96 ; 3,06	intermédiaire	4,1
Tuff + sulfate Mg	1,94	2,2	2,48	2,96 ; 3,06	continue	4,1
Eau liquide	1,94	2,2	-	2,96	continue	3,77
Glace cristalline	2,02	2,25	2,53	2,96 ; 3,10 ; 3,20	continue	3,64

TAB. 6.4: Résumé des observations concernant les signatures spectrales de l'eau d'hydratation pour les six échantillons ainsi que pour l'eau liquide et la glace cristalline. Voir le texte pour le détail des définitions des formes spectrales et points particuliers mentionnés dans ce tableau.

plus longue, 1,96 μm , pour la palagonite JSC Mars-1. Pour tous les autres échantillons ainsi que l'eau liquide, ce maximum est localisé à 1,94 μm . Ces décalages de bande ne semblent pas liés aux différences de quantité d'eau adsorbée par les différents échantillons (voir tableau 6.2). La forme de la bande à 1,9 μm est également sujette à une variabilité prononcée parmi nos échantillons. Pour tous ceux-ci, nous observons en particulier une asymétrie plus ou moins prononcée de cette bande : absorption plus large du côté des grandes longueurs d'onde. Cette particularité semble être commune à toutes les bandes d'absorption de l'eau d'hydratation (Bishop *et al.*, 1994). Cette même asymétrie apparaît aussi pour l'eau liquide alors qu'une asymétrie de sens opposé est manifeste pour la glace cristalline.

Dans le cas de la ferrihydrite, la profondeur et l'aire de la bande à 1,9 μm sont considérablement accrues par rapport à tous les autres échantillons. De plus, le maximum de réflectance après la bande d'absorption est rencontré à une longueur d'onde bien plus importante (2,3 μm) que pour tous les autres matériaux ainsi que l'eau liquide (2,2 μm). Cette dernière observation pourrait être interprétée par l'ajout d'une certaine quantité d'ions hydroxyle au minéral durant la séquence d'hydratation qui serait responsable de la faible absorption à 2,2 μm qui prend la forme d'un épaulement sur la bande à 1,9 μm . L'observation d'une absorption à 2,7 μm également plus accentuée sur le même rapport spectral (non représenté ici) est une évidence supplémentaire d'une telle hydroxylation. Dans le cas de la palagonite JSC Mars-1,

un épaulement sur la bande à $1,9\ \mu\text{m}$ est également visible mais situé à plus courte longueur d'onde : $2,05\ \mu\text{m}$.

La région du spectre comprise entre $2,2$ et $2,5\ \mu\text{m}$ est intéressante pour plusieurs raisons. L'absorption dans cette région est généralement interprétée comme l'aile à courte longueur d'onde de la forte et large bande d'absorption à $3\ \mu\text{m}$. Cependant, un minimum de réflectance peut être défini autour de $2,5\ \mu\text{m}$ pour tous nos échantillons à l'exception de JSC Mars-1. La position de ce minimum présente une certaine variabilité selon les échantillons, de la plus courte longueur d'onde ($2,48\ \mu\text{m}$) pour le tuff volcanique à la plus grande ($2,50 - 2,52\ \mu\text{m}$) pour la ferrihydrite, la smectite et la dunite. En nous basant sur le décalage vers les plus grandes longueurs d'onde observé pour l'échantillon JSC Mars-1 sur la bande à $1,9\ \mu\text{m}$, nous pouvons faire l'hypothèse qu'un minimum de réflectance serait visible au dessus de $2,53\ \mu\text{m}$ pour le JSC Mars-1. Malheureusement, cette région du spectre est rendue très difficile à analyser à cause de la forte absorption de la vapeur d'eau autour de $2,6\ \mu\text{m}$ (vapeur d'eau sur le trajet optique entre la source, la cellule et le détecteur). De plus, nous constatons que les décalages des positions de la bande à $1,9\ \mu\text{m}$ ne correspondent pas toujours à ceux de la bande à $2,5\ \mu\text{m}$. Dans le cas de l'eau liquide, aucun minimum de réflectance bien individualisé n'est visible autour de $2,5\ \mu\text{m}$. Un large épaulement est par contre bien visible. Une large bande d'absorption centrée sur $2,52\ \mu\text{m}$ est par contre documentée pour la glace cristalline (Grundy et Schmitt, 1998).

La variabilité des signatures spectrales de l'eau au sein de notre gamme d'échantillons est également importante pour la bande à $3\ \mu\text{m}$. Malheureusement, la région du maximum de l'absorption ne peut pas être étudiée pour les échantillons JSC Mars-1 et ferrihydrite à cause d'un rapport signal / bruit trop faible pour ces bandes proches de la saturation. Le tuff volcanique, pur ou mélangé au sulfate de magnésium, et la smectite SWy-2 présentent des signatures spectrales très semblables avec deux maxima d'absorption situés à $2,96$ et $3,06\ \mu\text{m}$. Au contraire, le rapport spectral ne montre qu'un seul maximum d'absorption à $3,04\ \mu\text{m}$ dans le cas de la dunite. Toutes ces signatures diffèrent de l'eau liquide qui ne montre qu'un seul maximum à $2,96\ \mu\text{m}$.

Dans l'aile de la bande à $3\ \mu\text{m}$ située du côté des grandes longueurs d'onde, nous identifions deux sources de variabilité spectrale entre différents échantillons. Il semble ainsi exister deux types de formes spectrales possibles autour de $3,5\ \mu\text{m}$. La ferrihydrite et la dunite présentent en effet une nette rupture de pente à environ $3,47\ \mu\text{m}$ alors que la forme est beaucoup plus continue pour les autres échantillons. Il est cependant surprenant de constater que les deux échantillons qui partagent cette propriété sont le plus adsorbant (ferrihydrite) et le moins adsorbant (dunite). Ni les constantes optiques de l'eau liquide ni celles de la glace cristalline ne montrent une telle rupture de pente à $3,5\ \mu\text{m}$. La seconde source de variabilité spectrale dans cette aile de la bande se situe entre $3,9$ et $4,2\ \mu\text{m}$. Pour tous les échantillons, on observe un maximum de réflectance dans cette zone du spectre mais la position de celui-ci varie fortement selon l'échantillon. Dans le cas de la smectite SWy-2, le maximum est observé près

de $3,9 \mu\text{m}$ alors qu'il est à peine visible près de $4,1 \mu\text{m}$ pour le tuff volcanique et la dunité. Les comportements de la palagonite JSC Mars-1 et de la ferrihydrite sont intermédiaires. Pour l'eau liquide, le maximum de réflectance est localisé autour de $3,77 \mu\text{m}$ alors qu'il est situé à $3,64 \mu\text{m}$ pour la glace cristalline. Toutes ces observations sur la diversité des signatures spectrales de l'eau d'hydratation, de l'eau liquide et de la glace cristalline sont résumées dans le tableau 6.4.

Comparaisons entre différentes étapes de l'adsorption. Calculons désormais les rapports spectraux entre des spectres du même échantillon mesurés à différentes valeurs de pression relative. Nous pouvons de cette manière étudier les éventuelles variations des signatures spectrales de l'eau au cours de l'hydratation de l'échantillon. Nous ne mettons en évidence de telles évolutions des signatures spectrales que pour trois des six échantillons analysés : JSC Mars-1, ferrihydrite et smectite (figure 6.13 a, b, c). Au contraire, aucun changement spectral n'est discernable pour le tuff volcanique pur (figure 6.13 d) et mélangé avec le sulfate de magnésium ainsi que pour la dunité (non représentés). Sur ces figures, afin de faciliter la comparaison directe des formes spectrales, tous les rapports spectraux sont normalisés à $2,3$ et $3,1 \mu\text{m}$ en utilisant la même méthode que celle employée précédemment (figure 6.12).

Dans le cas de la smectite, aucun décalage de la bande à $1,9 \mu\text{m}$ n'est observable. Par contre, la bande à $1,4 \mu\text{m}$ est fortement décalée vers les grandes longueurs d'onde à haute pression relative. Pour JSC Mars-1 et la ferrihydrite, un fort décalage de la bande à $1,9 \mu\text{m}$ vers les grandes longueurs d'onde est observé à haute pression relative. La forme de la bande montre également des changements majeurs entre les premières et les dernières étapes d'adsorption pour ces deux échantillons. Dans le cas de JSC Mars-1, deux faibles absorptions à $2,1$ et $2,25 \mu\text{m}$ sont visibles pour les premières adsorptions mais disparaissent lors des étapes d'hydratation suivantes. Dans le cas de la ferrihydrite, l'évolution de la signature spectrale à $1,9 \mu\text{m}$ est encore plus marquée avec le développement d'une large bande d'absorption entre $1,4$ et $1,8 \mu\text{m}$ durant les dernières étapes d'adsorption. Cette bande subit également un fort décalage entre les premières ($1,47 \mu\text{m}$) et les dernières ($1,50 \mu\text{m}$) étapes d'adsorption. Dans le cas de la smectite, bien que la position du maximum de l'absorption dans la bande à $1,9 \mu\text{m}$ ne semble pas subir de décalage, cette bande développe une asymétrie prononcée lorsque la pression relative augmente. L'aile du côté des grandes longueurs d'onde devient bien plus intense décalant la position du maximum de réflectance après la bande.

Pour ces trois échantillons, le rapport entre les intensités des absorptions à $1,9$ et $3 \mu\text{m}$ évolue également fortement entre les premières et dernières étapes d'adsorption d'eau. La bande d'absorption à $1,9 \mu\text{m}$ paraît toujours beaucoup plus intense pour les dernières adsorptions d'eau que pour les premières. Cette observation est également vraie pour les autres bandes faibles du proche infrarouge : $1,4$ et $2,5 \mu\text{m}$.

La forme de l'aile à grande longueur d'onde de la bande à $3 \mu\text{m}$ est également sujette à des modifications entre les basses et hautes pressions relatives pour les trois échantillons. La

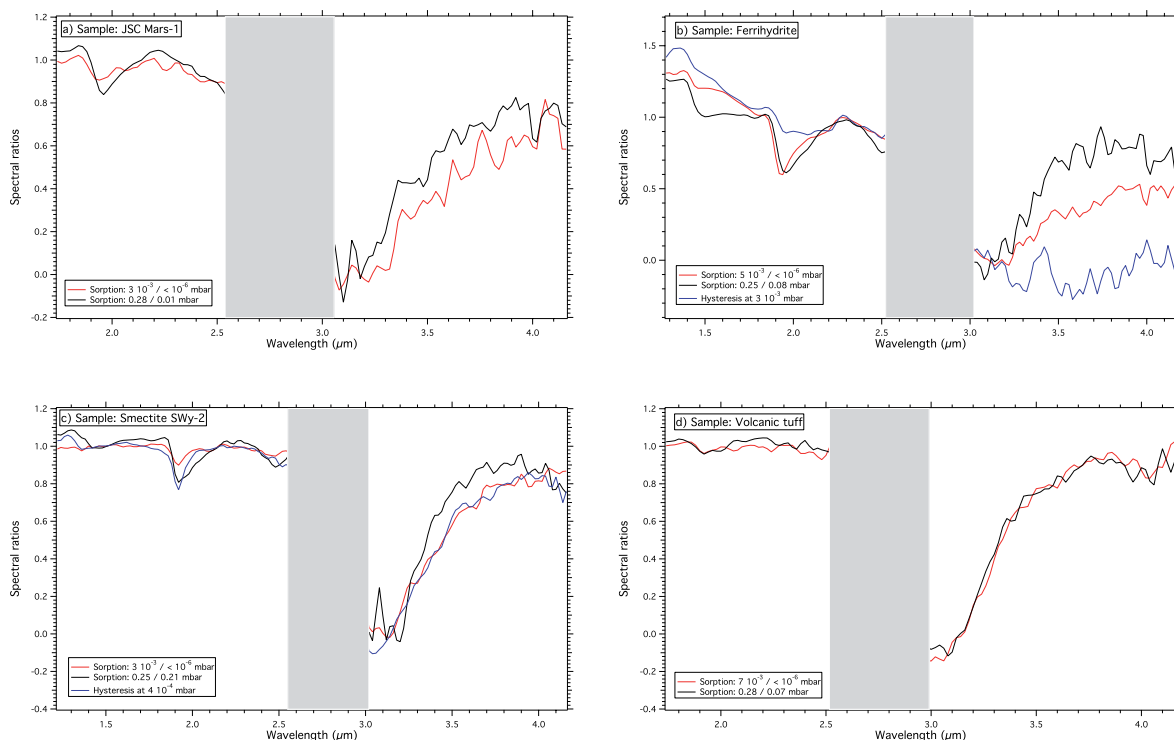


FIG. 6.13: Rapports entre les spectres d'échantillons à l'équilibre sous différentes valeurs de pression relative en vapeur d'eau. Graphe a : palagonite JSC Mars-1. Graphe b : ferrihydrite. Graphe c : smectite SWy-2. Graphe d : tuff basaltique.

penne entre 3,1 et 4 μm est toujours plus prononcée pour les dernières étapes d'adsorption que pour les premières entraînant un décalage de la position du maximum de réflectance après la bande vers les longueurs d'onde plus courtes. A très faible pression relative, la position de ce maximum est même située au delà de 4,2 μm . Le résultat net de tous ces changements dans la forme de cette bande est le décalage du coeur de la bande vers des longueurs d'onde plus courtes lorsque la pression relative augmente.

D'autres auteurs mentionnent de telles évolutions des positions et formes de bandes durant des séquences d'adsorption ou de désorption : Bishop *et al.* (1994) pour des montmorillonites SWy de compositions cationiques variées, Rinnert (2004) pour des montmorillonites et Richard *et al.* (2006) pour la silice et un oxyde de magnésium. Nos observations sur les différents matériaux sont globalement cohérentes avec ces études : décalage des bandes à 1,4 et 1,9 μm vers les plus grandes longueurs d'onde et décalage simultané de la bande à 3 μm vers les plus courtes longueurs d'onde au fur et à mesure de l'adsorption.

Pour deux échantillons, ferrihydrite et smectite SWy-2, nous représentons également les rapports spectraux correspondant à l'eau d'hystérésis obtenus en divisant les spectres mesurés à la même pression avant et après le cycle d'hydratation / déshydratation (figure 6.13). Le même rapport a également été calculé pour JSC Mars-1 mais le rapport signal / bruit est trop faible pour permettre une analyse détaillée. Les signatures spectrales de l'eau responsable de

l'hystérésis sont très différentes dans le cas de la ferrihydrite et de la smectite. Pour la smectite, le rapport spectral possède les signatures habituelles de l'eau d'hydratation : une bande d'absorption à $1,4 \mu\text{m}$ bien développée avec un maximum d'absorption à $1,36 \mu\text{m}$, la même position que pour l'eau adsorbée à faible pression partielle. La bande à $1,9 \mu\text{m}$ est forte, avec une profondeur plus importante que pour l'eau adsorbée à haute pression relative mais est située à la même longueur d'onde ($1,92 \mu\text{m}$). L'asymétrie de cette bande (absorption plus marquée sur l'aile du côté des courtes longueurs d'onde) est opposée à celle observée pour l'eau adsorbée à faible et haute pressions relatives. Entre 3 et $4,2 \mu\text{m}$, la forme de la bande pour l'eau d'hysteresis semble intermédiaire entre les formes spectrales observées pour l'eau adsorbée à basse et haute pression relative.

Le cas de la ferrihydrite est particulier avec des signatures spectrales assez inhabituelles. Sur la gamme spectrale : $1,3 - 2,5 \mu\text{m}$, la forme générale est similaire à celle de l'eau adsorbée à basse pression relative à l'exception de la région de la bande à $1,9 \mu\text{m}$ pour laquelle trois maxima d'absorption peuvent être distingués : à $1,96 \mu\text{m}$ et autour de $2,20$ et $2,22 \mu\text{m}$. Sur la gamme : $3,0 - 4,2 \mu\text{m}$, seule une absorption forte et continue est visible, sans forme spectrale particulière.

Comparaison entre eau adsorbée et eau de structure dans le cas du sulfate de magnésium. Il est intéressant de comparer les rapports spectraux précédemment décrits avec ceux calculés pour le sulfate de magnésium. Nous pouvons en effet, pour ce matériau particulier, dériver indépendamment les signatures spectrales de l'eau structurale et de l'eau adsorbée. La signature spectrale de l'eau structurale est obtenue par division du spectre de l'epsomite ($\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) mélangée au tuff volcanique par celui de la kiésérite ($\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$) mélangée au tuff volcanique obtenue par déshydratation du mélange initial à 170°C sous vide poussé. La signature spectrale de l'eau adsorbée est obtenue comme décrit dans les paragraphes précédents. Les deux rapports spectraux sont représentés sur la figure 6.14. Les différences entre les signatures spectrales de ces deux types d'hydratation sont très importantes mais la comparaison quantitative est rendue difficile par les quantités d'eau très différentes qui sont impliquées dans les deux cas. Cependant, de nombreuses différences dans les formes des deux bandes à $1,9$ et $3 \mu\text{m}$ sont évidentes et ne peuvent être attribuées à la différence de teneur en eau. Le maximum d'absorption dans la bande à $1,9 \mu\text{m}$ est situé à plus courte longueur d'onde dans le cas de l'eau adsorbée. La forme de la bande à $3 \mu\text{m}$ est également nettement différente, en particulier aux grandes longueurs d'onde avec un maximum de réflectance après la bande situé respectivement à $3,95$ et $3,75 \mu\text{m}$ pour l'eau adsorbée et de l'eau structurale.

La comparaison avec les indices d'absorption de l'eau liquide et de la glace cristalline est particulièrement riche en enseignements. Sur la gamme spectrale : $1,25 - 2,5 \mu\text{m}$, les signatures spectrales de l'eau de structure dans l'epsomite sont très proches de celles de la glace. L'une des signatures les plus intéressantes dans cette région est la bande d'absorption à $1,65 \mu\text{m}$ décrite en détails pour la glace cristalline par Grundy et Schmitt (1998). La position et la force

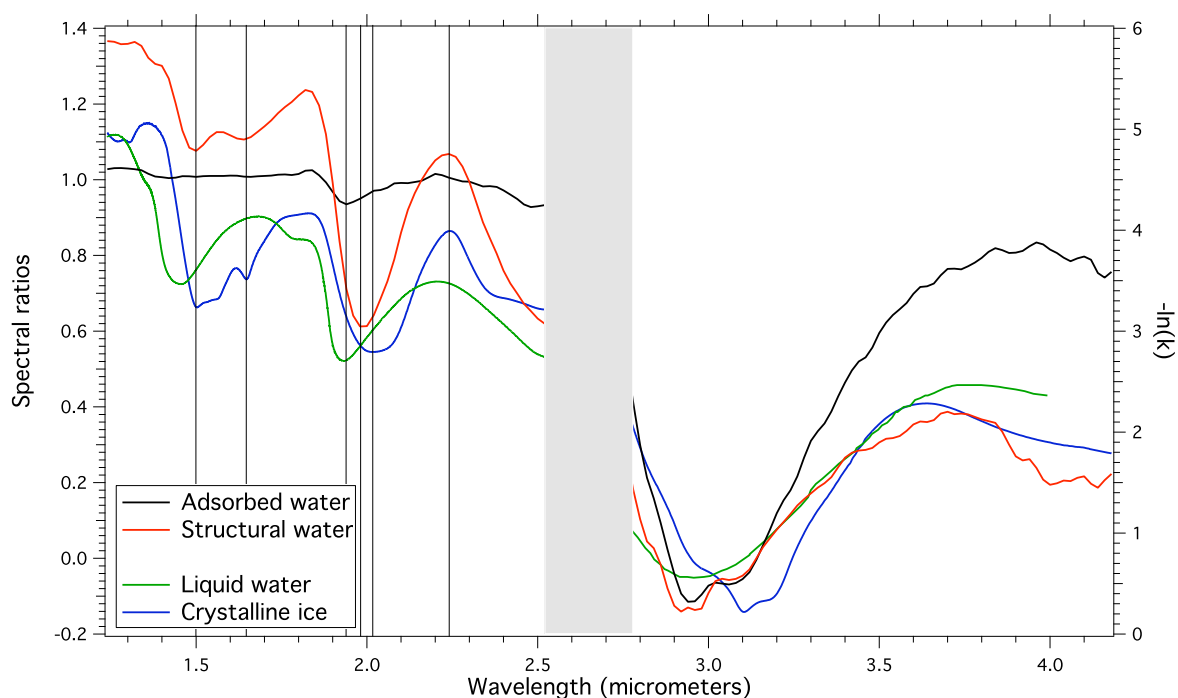


FIG. 6.14: Rapports spectraux calculés pour le mélange tuff volcanique / sulfate de magnésium et correspondant à l'eau structurale d'une part et à l'eau adsorbée d'autre part. Ces deux rapports sont comparés aux indices d'absorption de l'eau liquide et de la glace cristalline.

de cette bande étant extrêmement sensibles à la température, cette bande peut être utilisée comme un thermomètre très précis pour la glace cristalline. Il serait intéressant de vérifier si ce même comportement reste valide pour les sulfates. Les principales différences entre l'eau de structure de l'epsomite et la glace cristalline sont la position de la bande à $1,9 \mu\text{m}$ située à plus courte longueur d'onde pour l'eau de structure et la forme de la bande entre $2,3$ et $2,5 \mu\text{m}$ avec une brisure de pente à $2,36 \mu\text{m}$ dans le cas de la glace cristalline qui n'est pas discernable pour l'eau de l'epsomite. Dans le cas de l'eau adsorbée, la position de la bande à $1,9 \mu\text{m}$ est cohérente avec l'eau liquide mais plusieurs différences sont par contre notables sur la gamme : $2,8 - 4,2 \mu\text{m}$. Dans la région du maximum d'absorption autour de $3 \mu\text{m}$, l'eau structurale et l'eau adsorbée montrent des signatures très similaires avec deux maxima autour de $2,95$ et $3,10 \mu\text{m}$ alors que l'eau liquide ne présente qu'une absorption large centrée sur $2,96 \mu\text{m}$. La glace cristalline a un maximum d'absorption à $3,10 \mu\text{m}$ mais présente également un épaulement sur l'aile à courte longueur d'onde (à $2,96 \mu\text{m}$) et un autre sur l'aile à grande longueur d'onde (à $3,20 \mu\text{m}$). Enfin, la position du maximum de réflectance après la bande est cohérente avec l'eau liquide dans le cas de l'eau de structure mais n'est cohérente ni avec l'eau liquide ni avec la glace cristalline dans le cas de l'eau adsorbée.

Conclusion sur l'utilisation simultanée de la thermodynamique et de la spectroscopie. Les résultats de la spectroscopie et de la thermodynamique mettent en évidence des différences de comportement vis-à-vis de l'adsorption d'eau au sein de notre gamme d'échantillons. Certains comportements apparaissent cohérents du point de vue des deux méthodes d'analyse alors que d'autres résultats restent plus difficiles à interpréter. La smectite a ainsi un comportement très particulier vis-à-vis de l'adsorption d'eau qui est mis en évidence par la thermodynamique avec la forme unique de son isotherme d'adsorption et par la spectroscopie avec des bandes d'absorption situées à plus courtes longueurs d'onde que pour les autres échantillons. Ce comportement unique est lié à la possibilité de gonflement du minéral par élargissement de son espace interfoliaire. Nous obtenons également un bon accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes lorsque nous comparons l'eau adsorbée à basse pression relative et l'eau adsorbée à haute pression relative. Les signatures spectrales de l'eau montrent en effet plusieurs différences, cohérentes d'un échantillon à l'autre, entre les différents segments des isothermes d'adsorption : remplissage des micropores, assemblage de la première monocouche de molécules et ajout de molécules dans les couches multiples. Néanmoins, quelques résultats restent difficiles à interpréter comme les différences de position et de force de la bande à $1,9 \mu\text{m}$ entre JSC Mars-1 et la ferrihydrite alors que ces deux matériaux ont des comportements très similaires dans la région autour de $3 \mu\text{m}$ et présentent des valeurs de surface spécifique et des formes d'isotherme très similaires. La rupture de pente autour de $3,5 \mu\text{m}$ qui apparaît pour la dunite, la ferrihydrite et dans une moindre mesure pour le tuff basaltique, n'a pas non plus reçu d'explication pour l'instant. La présence ou l'absence de cette forme spectrale particulière ne semble en effet reliée à aucune propriété thermodynamique.

6.1.5 Conclusion

Nous avons caractérisé l'adsorption d'eau sur des analogues du régolithe martien par des méthodes thermodynamiques et spectroscopiques. Nous obtenons ainsi les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau sur les échantillons et les séries de spectres en réflexion correspondantes pour les six matériaux suivants : palagonite JSC Mars-1, ferrihydrite, smectite SWy-2, dunite, tuff basaltique et mélange tuff basaltique / sulfate de Mg. Les mesures ont été réalisées à -30°C sur la gamme de pression relative en vapeur d'eau : 10^{-4} - $0,75$.

Le traitement BET des isothermes d'adsorption révèle des variations de la surface spécifique parmi les matériaux étudiés de plus de deux ordres de grandeur entre un matériau mafique non altéré (dunite : olivine et pyroxène) et le sol d'altération (« palagonite ») JSC Mars-1 ou l'oxyhydroxyde de fer : ferrihydrite (respectivement 10^3 et $10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$). Utiliser l'une ou l'autre de ces valeurs dans un modèle d'interaction entre atmosphère et régolithe aura de sévères conséquences sur les flux d'eau échangés entre ces réservoirs. Les argiles du type smectite et le basalte sont des matériaux très populaires dans la littérature concernant la modélisation de ces échanges d'eau. Nous montrons cependant ici que les nanophases d'oxyde de fer telles que la ferrihydrite ou la magnétite (contenue dans JSC Mars-1) ont des surfaces

spécifiques très élevées en raison de leur faible taille de grains. Ces minéraux étant présents en grande quantité à la surface de Mars et largement disséminés par les vents, nous pensons que leurs propriétés d'adsorption devraient être prises en compte dans les modèles d'interaction entre régolithe et atmosphère. Nous insistons d'autre part sur le fait que de forts contrastes spatiaux des propriétés d'adsorption de la surface martienne doivent être envisagés.

Parmi notre suite d'échantillons, une large variabilité du type d'interaction entre eau et minéraux est révélée par les formes des isothermes d'adsorption et de désorption. Selon l'échantillon et la gamme de pression relative, les propriétés de sorption peuvent être dominées par l'adsorption sur les surfaces externes des grains, dans les micropores, dans l'espace interfoliaire des phyllosilicates et éventuellement par l'établissement de véritables liaisons chimiques. Les modalités des échanges d'eau entre atmosphère et minéraux sur Mars seront fortement affectés par la nature de ces interactions. Par exemple, la forte hystérésis à très faible pression relative associée à la microporosité pourrait être responsable d'une grande quantité d'eau retenue dans le régolithe même sous conditions très sèches et limitant ainsi les échanges avec l'atmosphère. De la même manière, la présence ou l'absence de minéraux présentant des effets coopératifs durant l'adsorption d'eau (smectites capables de gonflement) aura un impact fort sur la capacité du régolithe à échanger de l'eau.

Les spectres proche infrarouge mesurés lors des séquences d'hydratation et de déshydratation révèlent une variabilité certaine des bandes d'absorption de l'eau d'hydratation sur la gamme de pression relative envisagée à la surface de Mars. Ces spectres permettent de caractériser les signatures spectrales de l'eau adsorbée sur plusieurs matériaux différents. En divisant les spectres de mêmes matériaux mesurés sous des états d'hydratation différents, nous sommes en mesure de comparer les signatures de l'eau d'hydratation pour les différents échantillons ou, pour un échantillon donné, sur différentes gammes de pression relative. Ces rapports spectraux révèlent des différences dans les signatures spectrales de l'eau qui sont documentées et comparées à de précédentes études. Le catalogue de spectres ainsi rassemblé devrait se révéler utile pour interpréter les jeux de données de télédétection concernant la surface martienne ou les autres surfaces d'objets du Système Solaire où des minéraux hydratés sont présents.

6.2 Cinétiques des échanges d'eau entre atmosphère et échantillon : adsorption et diffusion

6.2.1 Introduction

Pour chacune des étapes d'hydratation d'un échantillon, les cinétiques sont suivies au moyen de la spectroscopie en réflexion et du bilan de masse thermodynamique. Ces deux méthodes permettent d'estimer respectivement les cinétiques en surface et pour la globalité de l'échantillon. En effet, la pression en vapeur d'eau dans la cellule varie proportionnellement à la quantité d'eau totale incorporée dans l'échantillon. A l'opposé, la spectroscopie en réflexion, lorsqu'on s'intéresse à des matériaux fortement absorbants, ne sonde que les premiers micromètres de l'échantillon, c'est à dire les premières couches de grains en surface.

La figure 6.15 présente une illustration des types de résultats obtenus grâce à l'utilisation simultanée des deux méthodes. Pour les deux échantillons choisis ici à titre d'exemple, on compare l'évolution dans le temps de la teneur en eau globale de l'échantillon (mesurée par la thermodynamique) et de la teneur en eau en surface (mesurée par la spectroscopie). Dans chaque cas, on enregistre un point de mesure chaque seconde. Pour le tuff volcanique, la teneur en eau globale et celle mesurée en surface montrent des évolutions similaires. A l'opposé, la ferrihydrite montre un comportement non monotone de la teneur en eau en surface : très forte augmentation dans un premier temps puis diminution plus lente jusqu'à atteindre la valeur à l'équilibre. Nous interprétons ce comportement comme un effet de la diffusion de l'eau de la surface vers la profondeur de l'échantillon en réponse à la brusque hausse de la pression en vapeur d'eau dans la cellule qui entraîne l'adsorption instantanée de grandes quantités d'eau sur les premiers grains en surface. Les paragraphes suivants reviennent en détails sur les cinétiques des différents processus mis en évidence par spectroscopie dans un premier temps et par volumétrie dans un second temps.

6.2.2 Résultats et discussion

Etude des cinétiques par spectroscopie en réflexion

Etudions dans un premier temps les informations sur les cinétiques obtenues grâce à la spectroscopie en réflexion. Rappelons que pour des matériaux très absorbants à une longueur d'onde donnée, la profondeur de pénétration des photons dans la surface est extrêmement faible, de l'ordre de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres. Les mesures de réflectance menées en continu dans les zones de forte absorption vont donc essentiellement nous renseigner sur les cinétiques d'adsorption intrinsèques au niveau des particules minérales sans que la diffusion de la vapeur d'eau en profondeur dans l'échantillon n'ait un rôle à jouer.

Pour chaque étape d'adsorption d'eau et pour chaque minéral, nous calculons l'évolution au cours du temps de la teneur en eau de la surface de l'échantillon et ajustons ces données expérimentales par un modèle cinétique de deuxième ordre :

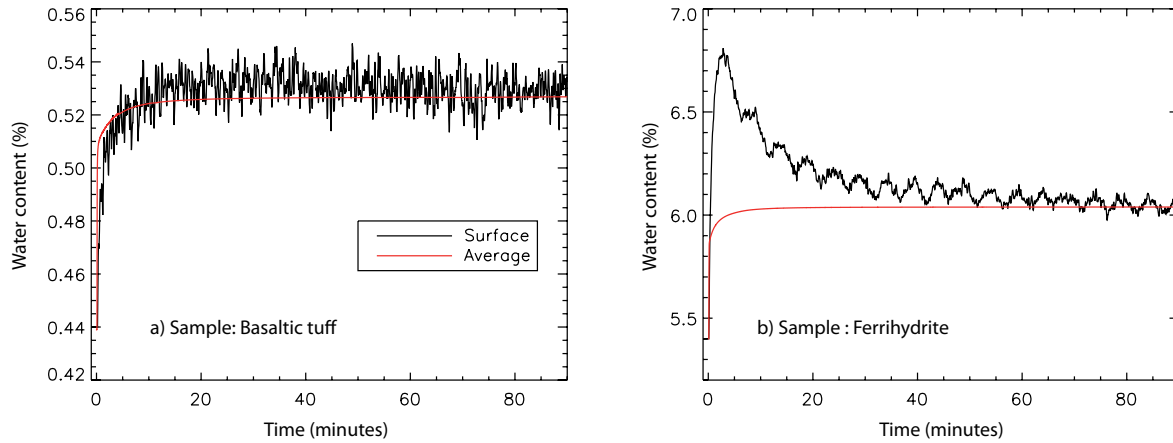


FIG. 6.15: Cinétiques d'adsorption mesurées par spectroscopie et thermodynamique (volumétrie). La spectroscopie ne sonde que les grains superficiels de l'échantillon (courbe noire libellée « surface ») alors que la thermodynamique indique le contenu en eau total de l'échantillon (courbe rouge libellée « average »). Exemples du tuff volcanique (graphe a) et de la ferrihydrite (graphe b), deux échantillons qui montrent des comportements très différents. Les oscillations à courte période (5-10 minutes) visibles sur la courbe noire pour la ferrihydrite sont des artefacts de mesure.

$$w(t) = w_i \cdot (w_f - w_i) \cdot \frac{t}{\tau + t} \quad (6.1)$$

Où $w(t)$ est la teneur en eau de l'échantillon au temps t , w_i sa teneur en eau initiale et w_f sa teneur en eau finale. La constante τ a la dimension d'un temps.

La figure 6.16 montre des exemples de ces ajustements sur trois cas représentatifs des différents comportements observés. Pour chacun des trois échantillons, les évolutions temporelles de leurs états d'hydratation sont représentées pour trois étapes d'hydratation réalisées sur différentes gammes de pression en vapeur d'eau. Les différentes courbes d'évolution des teneurs en eau représentées sur la figure 6.16 montrent que l'adsorption d'eau est un phénomène rapide. Pour tous les échantillons et toutes les gammes de pression relative, une valeur stabilisée de teneur en eau est atteinte au bout d'un laps de temps compris entre 5 et 20 minutes. Le cas de la smectite SWy-2 à haute pression relative constitue une exception sur laquelle nous reviendrons. Pour les échantillons JSC Mars-1 et dunite, aucune tendance particulière en fonction de la pression en eau à l'équilibre n'est manifeste hormis une éventuelle légère diminution du temps d'équilibre lorsque la pression augmente. Sur les quinze premières minutes après l'injection de vapeur d'eau dans l'enceinte, les deux échantillons ont des comportements très semblables. Cependant, au bout de ces quinze premières minutes, la teneur en eau des grains de surface diminue dans le cas de la palagonite JSC Mars-1 comme dans le cas de la ferrihydrite (voir figure 6.15) alors qu'elle reste constante dans le cas de la dunite. Ces comportements différents illustrent le rôle de la diffusion de l'eau en profondeur dans l'échantillon qui s'exprime différemment selon les échantillons et les gammes de pression relative. Contrairement aux deux autres matériaux, la

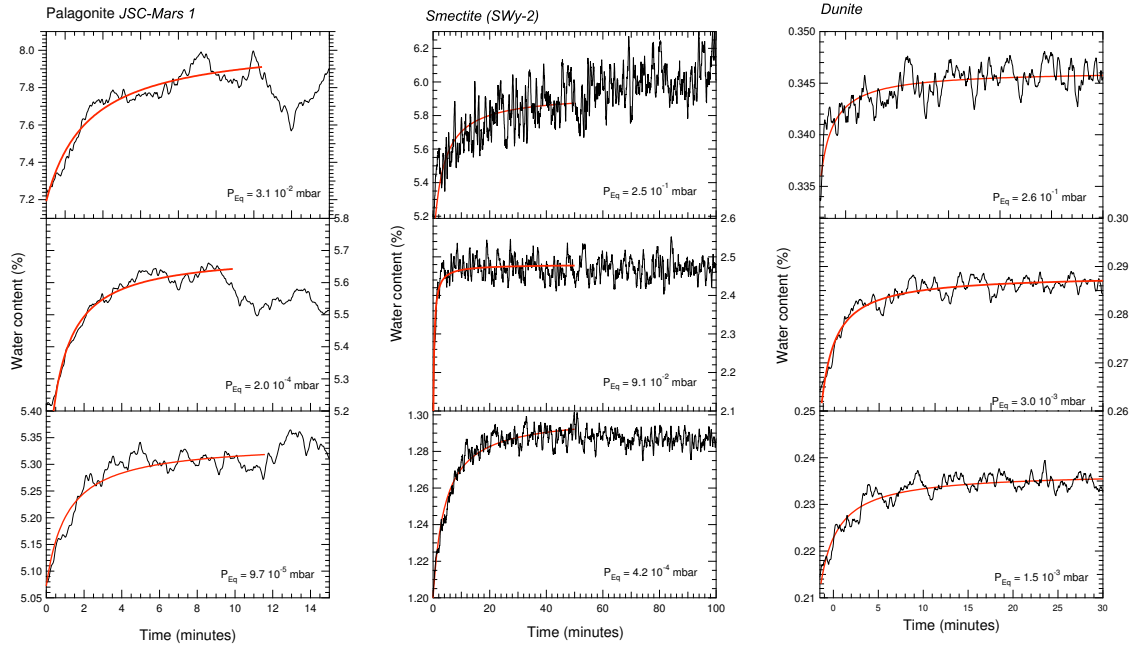


FIG. 6.16: Cinétiques d'adsorption d'eau mesurées par spectroscopie en réflexion. Des modèles de cinétiques de deuxième ordre (courbe rouge) sont ajustés sur les données expérimentales (courbes noires). Les comportements de trois échantillons différents : palagonite JSC Mars-1, smectite SWy-2 et dunite sont comparés sur différentes gammes de pression en vapeur d'eau.

smectite SWy-2 semble montrer des cinétiques d'adsorption qui dépendent de la gamme de pression relative. L'adsorption apparaît ainsi relativement lente à basse pression en vapeur d'eau ($4 \cdot 10^{-4}$ mbar), très rapide à plus haute pression ($9 \cdot 10^{-2}$ mbar) puis à nouveau très lente aux plus hautes pressions (pression de $2,5 \cdot 10^{-1}$ mbar = pression relative de 0,67). La figure 6.17 présente une illustration du comportement de cet échantillon.

En mesurant les temps caractéristiques de l'adsorption d'eau sur les grains de surface selon la méthode précédemment décrite, nous sommes en mesure de déterminer la dépendance de la cinétique d'adsorption à la pression en vapeur d'eau à l'équilibre dans l'enceinte. Pour ce faire, nous calculons le temps caractéristique τ de l'adsorption à partir du modèle de cinétique de deuxième ordre choisi pour ajuster les données expérimentales (voir équation 6.1). Ce temps caractéristique étant obtenu par spectroscopie, nous le noterons τ_s afin de le distinguer d'un temps τ_t mesuré par la thermodynamique et défini de manière différente.

La figure 6.17 présente les valeurs de τ_s en fonction de la pression en vapeur d'eau pour les trois échantillons déjà utilisés pour la figure 6.16. Pour la palagonite JSC Mars-1 et la dunite, les temps caractéristiques de l'adsorption sont très semblables (autour d'une minute) et indépendants au premier ordre de la pression en vapeur d'eau. Remarquons que ces deux échantillons présentent des formes d'isothermes très similaires (constantes d'adsorption C de 133 et 120 respectivement pour JSC Mars-1 et dunite). Leurs surfaces spécifiques d'adsorption sont par contre très différentes : $1,4 \cdot 10^5$ m²/kg pour JSC Mars-1 contre $2,8 \cdot 10^3$ m²/kg

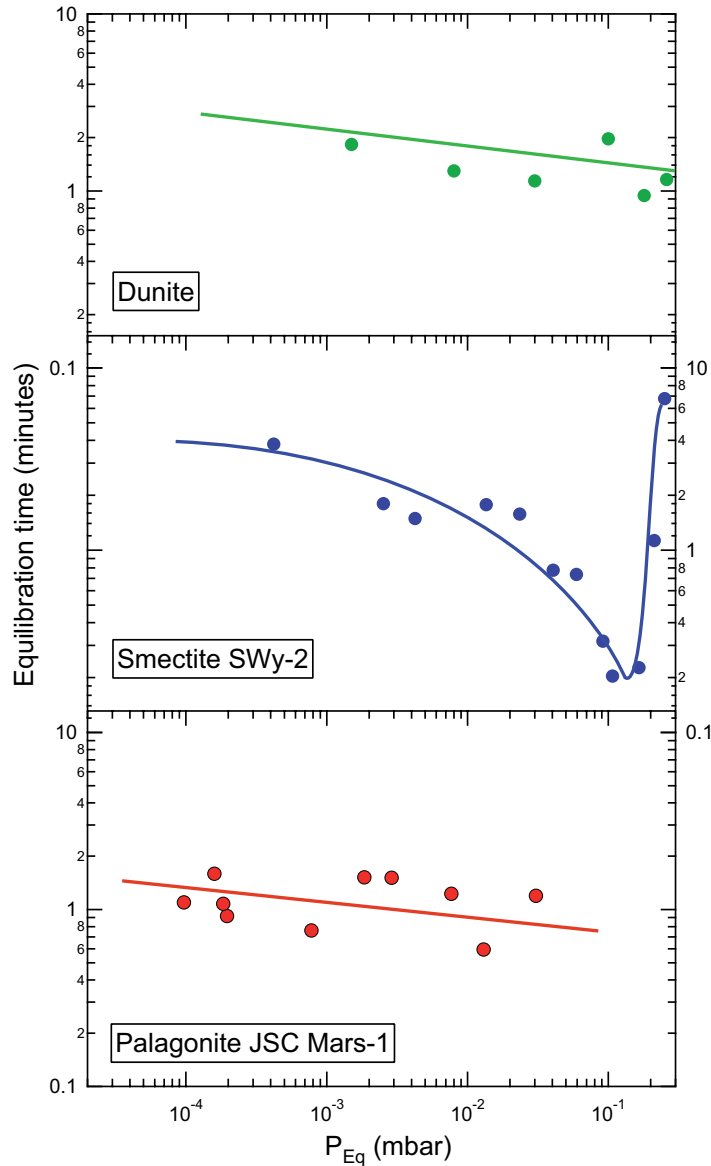


FIG. 6.17: Temps caractéristique de sorption d'eau τ_s (voir définition dans le texte) déterminé par spectroscopie en réflexion en fonction de la pression en vapeur d'eau à l'équilibre. Afin de permettre une vision plus claire des tendances discutées dans le texte, nous superposons aux points de données des courbes continues. Ces courbes sont de simples aides à la visualisation et non des ajustements mathématiques des données.

pour la dunite. Tous les autres échantillons à l'exception de la smectite SWy-2 présentent un comportement relativement similaire à la palagonite JSC Mars-1 et à la dunite.

La smectite SWy-2 présente donc un comportement particulier, bien visible sur la figure 6.17, avec une adsorption de plus en plus rapide des basses pressions jusqu'à environ 10^{-1} mbar mais qui ralentit très fortement quand la pression en vapeur d'eau dépasse cette valeur. Nous attribuons ce comportement au mécanisme d'hydratation particulier de ce minéral. Les cinétiques relativement lentes mesurées à basse pression correspondent au début de la solvation

du cation interfoliaire alors que les cinétiques très lentes mesurées aux pressions supérieures à 10^{-1} correspondent à la phase de large ouverture de l'espace interfoliaire. Des résultats très similaires accompagnés de plus amples explications sur les relations entre mécanismes et cinétiques d'hydratation ont été obtenus par Rinnert (2004).

Etude des cinétiques par thermodynamique

Considérons maintenant les cinétiques d'échange estimées par volumétrie et qui concernent donc la quantité totale d'eau assimilée par l'échantillon à un instant donné. Contrairement à l'approche spectroscopique précédemment développée, nous ne sommes pas toujours capables d'ajuster correctement un modèle cinétique sur les pressions mesurées ; ceci en raison de processus transitoires liés à la détente du gaz et interférant avec le phénomène d'adsorption dans les premières dizaines de secondes après l'introduction de vapeur d'eau dans l'enceinte³. Les premières minutes d'enregistrement étant parfois inexploitable, nous avons utilisé un « temps caractéristique thermodynamique » τ_t défini de la façon suivante :

Soit P_0 la pression initiale en vapeur d'eau (à l'équilibre avant sorption) et P_1 la pression finale en vapeur d'eau (à l'équilibre après sorption). ΔP est le différentiel de pression entre l'état initial et l'état final. τ_t est alors la durée nécessaire pour que la pression ait diminué de 95 % de la valeur de ΔP à partir de sa valeur initiale.

La figure 6.18 représente les valeurs de τ_t en fonction de la pression d'équilibre pour tous les échantillons. On observe de façon systématique une forte diminution du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre suite à une injection de vapeur d'eau dans l'enceinte lorsque la pression à l'équilibre augmente. A basse pression ($p < 10^{-2}$ mbar) et pour tous les échantillons, le temps caractéristique τ_t est de l'ordre de l'heure, sensiblement plus long que celui déterminé par spectroscopie en réflexion. Ce temps décroît cependant très rapidement, mais de manière différente selon les échantillons lorsque la pression augmente. A partir de 10^{-1} mbar pour JSC Mars-1 et pour la ferrihydrite et de 10^{-2} mbar pour les autres échantillons, le temps τ_t diminue brusquement pour prendre une valeur de l'ordre de quelques secondes à quelques dizaines de secondes.

Les évolutions temporelles des teneurs en eau globales des échantillons déterminées par thermodynamique font intervenir simultanément les phénomènes d'adsorption et de diffusion⁴. Nous attribuons les très longues durées nécessaires pour atteindre l'équilibre à basse pression aux temps de résidence des molécules d'eau en surface des grains. En effet, à très basse pression relative, les molécules d'eau diffusent en profondeur grâce à une succession de cycles d'adsorption / désorption sur les grains. Si le processus d'adsorption intrinsèque sur les grains individuels montre des cinétiques rapides et relativement indépendantes de la pression (étude

³Détente et thermalisation du gaz, adsorption temporaire sur les parois...

⁴Les mécanismes élémentaires du transport du gaz dans les matériaux poreux sont décrits au chapitre 2, section 1

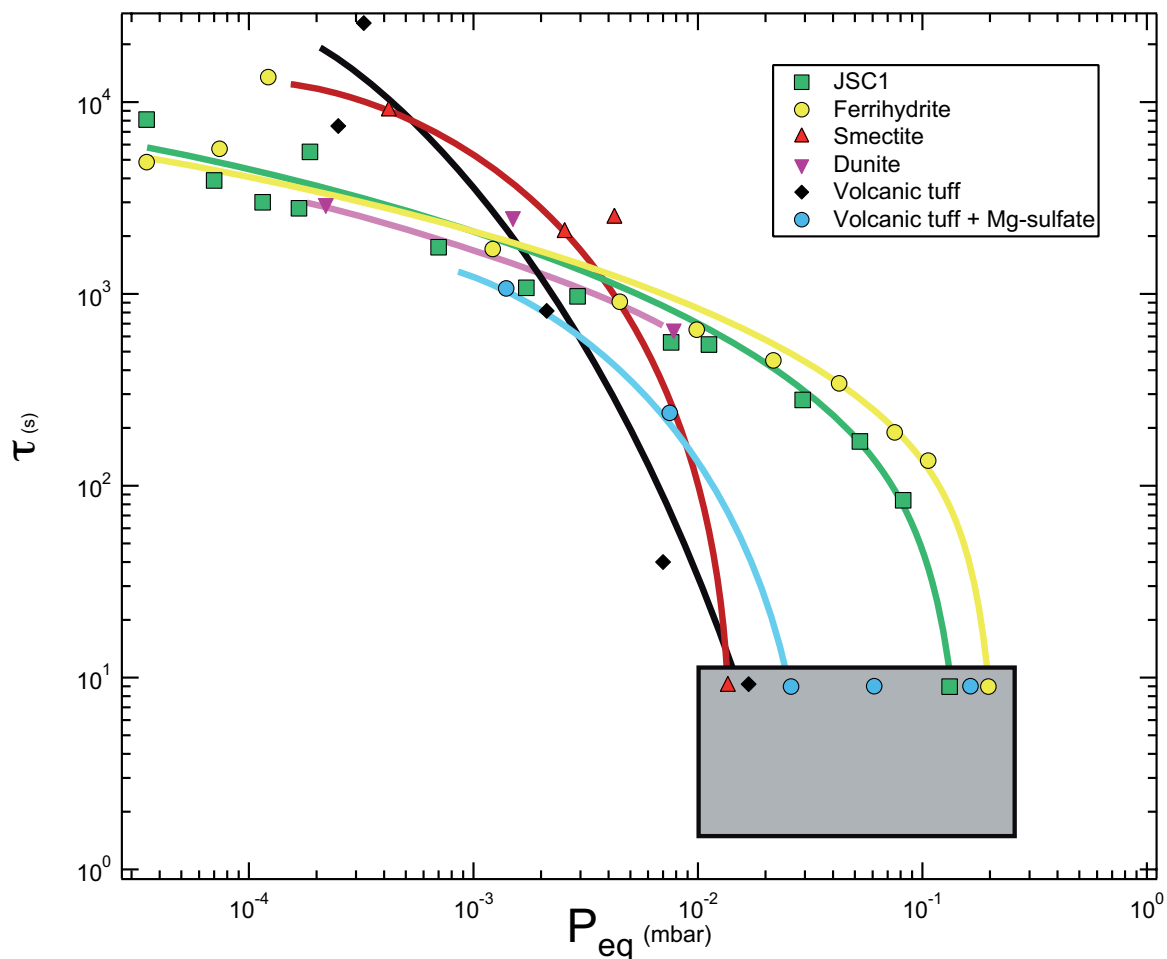


FIG. 6.18: Temps caractéristique de sorption d'eau : τ_t (voir définition dans le texte) déterminé par volumétrie en fonction de la pression en vapeur d'eau à l'équilibre. Il nous est difficile de mesurer précisément le temps τ_t lorsque celui-ci est inférieur à une dizaine de secondes car le temps d'ouverture de la vanne permettant l'injection d'eau dans l'enceinte devient non négligeable devant les temps d'adsorption. Sur ce graphe, toutes les mesures indiquant des valeurs de τ_t inférieures à 10 secondes sont arbitrairement remplacées à 10 secondes. Cette incertitude sur ces valeurs est matérialisée par le cadre grisé. D'autre part, afin d'éviter la confusion entre les différents symboles utilisés et de faciliter la visualisation des tendances décrites dans le texte, nous superposons aux points expérimentaux des courbes continues de mêmes couleurs. Ces courbes sont de simples aides à la visualisation et non des ajustements mathématiques des données.

spectroscopique), il n'en va pas de même pour le processus de désorption. Ce dernier est en effet un processus activé thermiquement et donc soumis à un contrôle cinétique. Or les molécules d'eau adsorbées à très basse pression relative le sont avec des énergies importantes. Leur temps de résidence à la surface de chaque grain sera donc notable, limitant ainsi le processus de diffusion de la surface vers la profondeur de l'échantillon. Au fur et à mesure que la pression augmente les énergies d'adsorption diminuent, entraînant une baisse des temps de résidence et donc de la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour les deux échantillons les plus adsorbants, palagonite JSC Mars-1 et ferrihydrite, le temps caractéristique τ_t chute brutalement lorsque la monocouche est complétée ($p/p_s \sim 0,25$).

Plusieurs études théoriques ont été menées pour mettre en équation le rôle de l'adsorption dans le processus de diffusion de l'eau (Zent *et al.*, 1993, 2001; Schorghofer et Aharonson, 2005; Chevrier *et al.*, 2008). Il est ainsi possible, moyennant certaines approximations, de définir un facteur de ralentissement de la diffusion engendré par l'adsorption. Ce facteur est proportionnel à la dérivée de l'isotherme $\partial w / \partial p$ où w est la teneur en eau de l'échantillon et p la pression relative en vapeur d'eau. La comparaison de ce genre de modèle appliqué aux isothermes mesurées sur nos échantillons et les cinétiques réellement observées montre des tendances très similaires sur certaines gammes de pression et pour certains échantillons mais également des désaccords parfois flagrants sur d'autres gammes de pressions. De futurs protocoles d'expériences ont donc été établis pour parvenir à mieux contraindre les modèles théoriques et à évaluer leurs éventuelles faiblesses.

6.2.3 Conclusion et perspectives

Nous avons démontré ici l'intérêt d'utiliser deux méthodes complémentaires, spectroscopie en réflexion et volumétrie, pour mieux appréhender les différents phénomènes de sorption et de transport à l'oeuvre lorsqu'un minéral est mis en contact de vapeur d'eau. La spectroscopie en réflexion dans les bandes d'absorption fortes permet d'estimer les cinétiques d'adsorption intrinsèques à l'échelle du grain individuel. Nous mesurons généralement des temps caractéristiques d'adsorption de quelques minutes indiquant que l'équilibre dynamique adsorption/désorption est réalisé au bout d'environ un quart d'heure. Ce temps caractéristique semble indépendant au premier ordre de la pression en vapeur d'eau. Ces observations valident une hypothèse souvent adoptée dans les calculs d'échange d'eau entre atmosphère et régolithe : les cinétiques d'adsorption intrinsèques sont négligeables devant les temps caractéristiques des fluctuations de la teneur en eau atmosphérique et de la température à la surface de Mars. L'étude thermodynamique montre quant-à-elle des temps d'équilibre beaucoup plus longs à basse pression, généralement de l'ordre de quelques heures. Ces temps d'équilibre sont caractéristiques d'une diffusion ralentie par de multiples cycles adsorption / désorption des molécules d'eau sur les grains.

Enfin, la smectite SWy-2 montre à nouveau des différences de comportement fondamentales par rapport à tous les autres échantillons. La cinétique intrinsèque d'adsorption par la smec-

tite à haute pression relative est considérablement ralentie par le processus d'ouverture de l'espace interfoliaire. Le comportement très particulier de ce type de matériaux devrait donc être pris en compte aussi bien dans les modèles thermodynamiques (forme de l'isotherme et surface spécifique variable) que dans les modèles cinétiques (cinétiques lentes à haute pression relative).

Si cette première analyse rapide des mesures de cinétique a permis de dégager quelques grandes tendances riches en implications pour les études de la surface martienne, certaines questions sont également restées sans réponse et les hypothèses proposées doivent encore être vérifiées. Nous avons d'ores et déjà planifié une nouvelle campagne de mesures destinée à compléter la pré-étude décrite ici. Les principales nouveautés apportées seront les suivantes :

- Réalisation des mesures avec des porte-échantillon de différente profondeur (1, 5 et 10 mm) afin de mieux décrire la diffusion de la vapeur d'eau dans l'échantillon.
- Utilisation du même matériau avec différentes tailles de grains pour faire varier la surface spécifique d'adsorption sans modifier les autres paramètres.
- Compaction de l'échantillon pour obtenir différentes valeurs de porosité et de densité.
- Réalisation de toutes les mesures à deux températures différentes (-30°C et $+20^{\circ}\text{C}$) pour étudier une éventuelle dépendance des cinétiques à la température.

Application à la surface martienne

7.1 Résumé

Les travaux réalisés en laboratoire et présentés dans les chapitres précédents ont permis d'établir des relations entre la force et la forme des signatures spectrales de l'hydratation et différents paramètres des surfaces, de la mesure ou de l'atmosphère au contact du régolithe. Au travers de l'utilisation du jeu de données OMEGA (voir chapitre 3, section 1), nous explicitons désormais comment les différentes études réalisées peuvent permettre de progresser dans l'interprétation des observations de la surface martienne. Une première partie de ce chapitre porte sur la variabilité spatiale de la bande à $3\text{ }\mu\text{m}$ sur Mars. Nous montrons que les relations entre force de cette bande, albédo et taille des grains de la surface sont bien celles qui étaient attendues. Nous sommes alors en mesure de proposer des méthodologies pour distinguer l'influence des différents paramètres à l'échelle locale comme à l'échelle globale. La seconde partie de ce chapitre s'attache à décrire les relations entre un critère spectral particulier de l'hydratation minérale mesuré par OMEGA en surface et l'humidité relative calculée en surface par le modèle météorologique du LMD (Forget *et al.*, 1999). Des relations très claires entre les deux paramètres sont observées. Malheureusement, nous ne sommes pas actuellement en mesure de distinguer de façon non ambiguë les effets respectifs de l'hydratation en surface et des nuages de glace dans l'atmosphère sur la signature spectrale mesurée. Il nous est donc impossible de conclure quant aux propriétés de la surface martienne en terme d'échanges d'eau avec l'atmosphère.

7.2 Variabilité spatiale des bandes d'hydratation

7.2.1 Introduction

Le spectromètre imageur OMEGA (Mars Express) a permis de cartographier les bandes de l'eau d'hydratation sur la surface martienne avec une couverture globale (Bibring *et al.*, 2006; Jouglet *et al.*, 2007; Milliken *et al.*, 2007). Il a été vu dans les chapitres précédents que la force et la forme de ces bandes sont influencées par la minéralogie de la surface, la teneur en eau des matériaux, le type d'interaction entre l'eau et les minéraux, la texture des surfaces (taille des grains, modes de mélanges...) et la géométrie des mesures (angle d'incidence, d'émergence, de phase). L'étude entreprise vise à distinguer les effets de ces différents paramètres à la surface de Mars.

Dans un premier temps, nous avons utilisé des expériences en laboratoire et la simulation numérique du transfert radiatif dans les surfaces particulières pour étudier les effets isolés des différents paramètres mentionnés sur les bandes de l'eau d'hydratation à $1,9$ et $3\text{ }\mu\text{m}$ (chapitre 4). Les résultats montrent la forte influence de la taille des grains et de l'albédo des surfaces sur la force des bandes. Des relations quantitatives ont été établies entre les différents paramètres.

Nous utilisons désormais ces résultats pour étudier le cas de la surface martienne. Les relations entre l'albédo des surfaces et la force des bandes d'hydratation peut être étudiée directement à partir du jeu de données OMEGA alors qu'un jeu de données indépendant est nécessaire pour évaluer l'influence des variations spatiales de taille des particules à la surface de Mars.

7.2.2 Méthodes

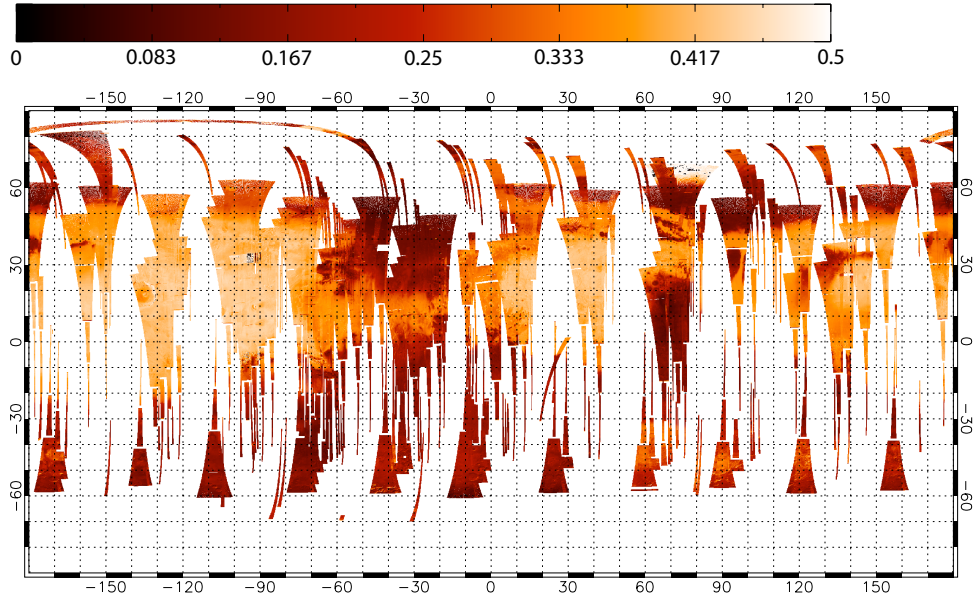
L'approche expérimentale et la modélisation du transfert radiatif nous ont amené à considérer le critère spectral : « Aire de la bande intégrée » (Integrated Band Area, IBA) sur la bande à $3\ \mu\text{m}$ comme le plus approprié pour distinguer les effets de l'albédo, de la taille des particules et de l'état d'hydratation. Nous avons donc calculé ce critère pour chaque pixel d'environ 500 observations OMEGA (orbites 41 à 519 et 920 à 1220) pour lesquelles le signal de la lampe de calibration interne est nominal pour les deux canaux infrarouges (voir chapitre 3, section 1). La calibration photométrique implique la conversion des unités instrumentales en réflectance bidirectionnelle à partir d'un spectre solaire synthétique, la correction des absorptions atmosphériques (CO_2 et H_2O) et la correction de l'émission thermique de la surface. Cette dernière correction utilise une version légèrement modifiée de la méthode décrite par Erard (2001) et mise en oeuvre sur le jeu de données OMEGA par Jouglet *et al.* (2007).

Un des résultats les plus prometteurs de nos études précédentes est la très forte corrélation linéaire observée entre le critère spectral IBA calculé entre $2,9$ et $3,8\ \mu\text{m}$ et le niveau de réflectance dans le continuum avant la bande d'absorption (chapitre 4, section 1). Cette propriété semble valide quelle que soit la façon employée pour faire varier l'albédo des échantillons (mélange spatial, granulaire ou intime). Nous utilisons donc cette corrélation pour isoler un « effet d'albédo » de variations spatiales dues à d'autres processus (état d'hydratation, variations de taille des particules...). Pour ce faire, nous réalisons des études statistiques d'une part sur des séquences d'observation individuelles et d'autre part sur les données reprojctées à l'échelle globale.

L'inertie thermique est employée comme un traceur des variations spatiales de la taille moyenne des particules à la surface de Mars (Presley et Christensen, 1997a,b,c; Putzig et Mellon, 2007a,b). Nous utilisons la carte globale à $20\ \text{ppd}^1$ produite par Putzig et Mellon (2007a). Chacune des 536 observations OMEGA sélectionnées a été reprojctée sur une grille globale à une résolution de $10\ \text{ppd}$. La carte d'inertie thermique a également été reprojctée à cette résolution spatiale afin de permettre une comparaison directe et des études statistiques entre les jeux de données. La figure 7.1 présente les cartes globales OMEGA et TES utilisées.

¹ppd : « pixels per degree », pixels par degrés, unité de résolution spatiale des cartes

a) Réflectance à 2,3 μm (OMEGA)



b) Inertie thermique (TES)

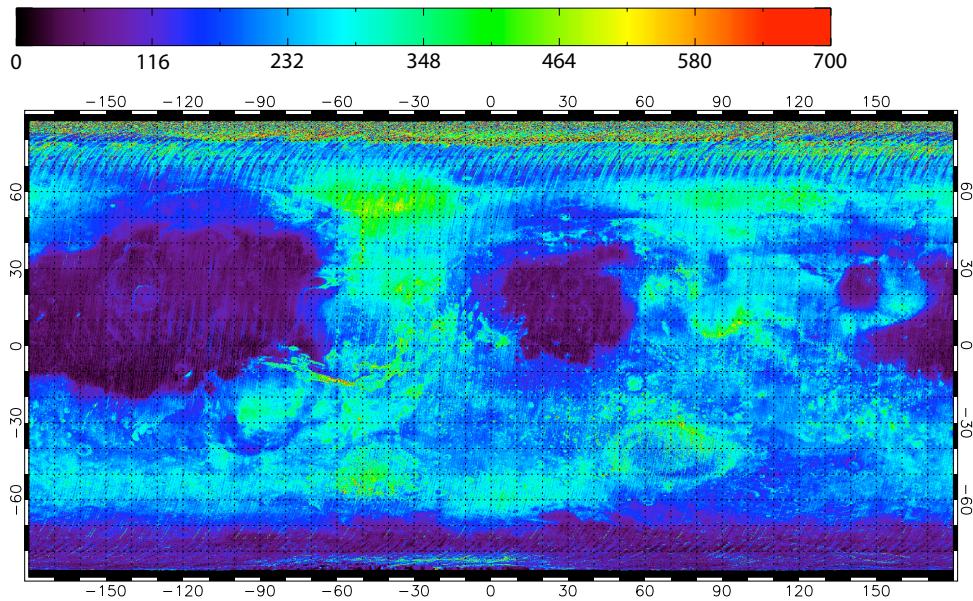


FIG. 7.1: Carte globale OMEGA de la réflectance dans le continuum à 2,26 μm (a) et carte globale d'inertie thermique TES (b). La carte globale OMEGA (a) est réalisée en utilisant les 536 séquences d'observations pour lesquelles le signal de la lampe de calibration est nominal pour les deux canaux infrarouges. La carte d'inertie thermique TES est tracée à partir des données publiées par Putzig et Mellon (2007a).

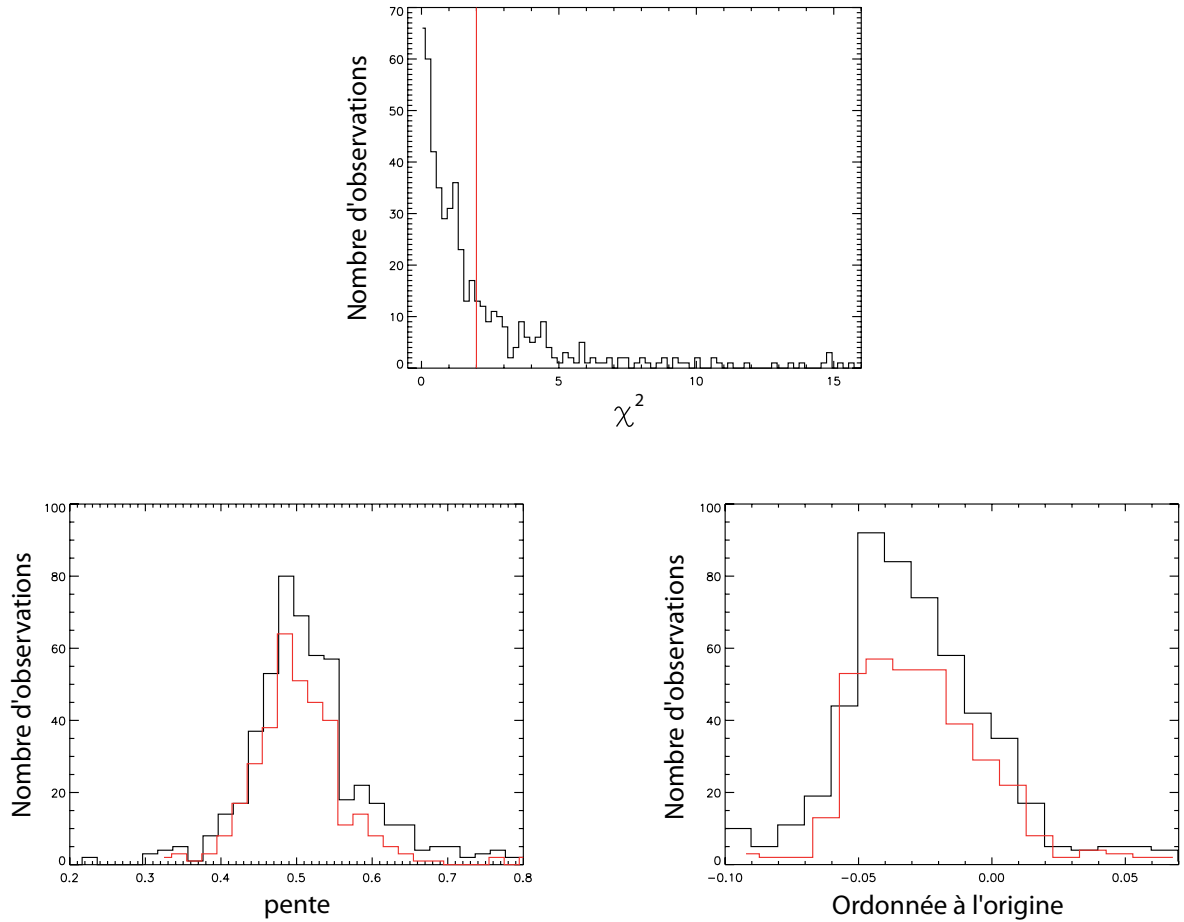


FIG. 7.2: Résultats des études statistiques individuelles sur les 536 séquences d'observation OMEGA sélectionnées. Sont représentées ici sous forme d'histogrammes les distributions de valeurs du coefficient χ^2 , de la pente et de l'ordonnée à l'origine des corrélations linéaires entre le critère spectral IBA et le niveau de réflectance dans le continuum à $2,26 \mu m$. Pour la pente et l'ordonnée à l'origine, les histogrammes en noir sont réalisés avec les 536 séquences d'observations initiales alors que les histogrammes en rouge sont réalisés avec les 350 observations pour lesquelles la valeur de χ^2 est inférieure à 2.

7.2.3 Corrélation entre force de la bande à $3 \mu m$ et albédo sur le jeu de données OMEGA

Les résultats des études statistiques sur les séquences individuelles sont présentés dans un premier temps. Pour chaque séquence, un ajustement linéaire a été calculé entre le critère spectral IBA et le niveau de réflectance dans le continuum à $2,26 \mu m$, tous deux calculés pour chaque pixel de l'observation. La figure 7.2 montre la distribution des valeurs de différents paramètres de l'ajustement pour l'ensemble des 536 séquences. Pour la majorité des observations, on observe un faible coefficient de régression χ^2 traduisant la forte corrélation linéaire entre le critère spectral IBA et la valeur de réflectance à $2,26 \mu m$. Néanmoins, un certain nombre d'observations montre des valeurs de χ^2 plus élevées traduisant une corrélation moins bonne. Des analyses complémentaires incluant la réalisation d'images couleur dans le visible

à partir de la voie V, la réalisation de cartes de glace d'eau et de CO₂ et de nuages de glace d'eau permettent d'interpréter la distribution des valeurs de χ^2 . Grâce à ces analyses et de façon purement empirique, nous avons établi que des valeurs de coefficient χ^2 supérieures à 2 indiquaient soit la présence de glace d'eau en surface ou dans l'atmosphère soit l'existence de forts gradients latitudinaux de teneur en eau des matériaux. Lorsque le coefficient χ^2 est inférieur à 2, ce sont les variations d'albédo qui semblent dominer les variations spatiales de la force de la bande à 3 μm .

La figure 7.3 présente des exemples de diagrammes de corrélation pour six séquences d'observations caractérisées par des valeurs de coefficients χ^2 différentes. Ces diagrammes permettent de bien visualiser la relation linéaire entre le critère IBA et la réflectance à 2,26 μm . Cependant, on observe également des écarts à cette linéarité qui peuvent prendre deux formes différentes : une dispersion homogène autour de la droite de meilleur ajustement (diagrammes c ou d) ou l'existence de plusieurs tendances linéaires, parallèles mais disjointes (diagrammes a, b, c, e). Si la dispersion homogène peut englober de nombreuses causes et reste difficile à interpréter de façon univoque, la présence de plusieurs tendances parallèles renvoie au contraire à des différences d'état d'hydratation ou de nature des phases porteuses de l'hydratation. Ces diagrammes semblent donc bien à même de remplir leur rôle de discrimination entre effets d'albédo liés à la méthode de mesure et effets minéralogiques. Les histogrammes globaux de distribution des valeurs de pente et d'ordonnée à l'origine (figure 7.3) montrent une dispersion relativement forte des valeurs qui pourrait potentiellement être interprétée en terme de variations de l'état d'hydratation ou de la nature des phases minérales porteuses de l'hydratation.

Afin d'illustrer le potentiel de la méthode précédemment décrite, nous présentons en figure 7.4 le cas particulier de l'observation 353_3. Une partie de cette observation couvre la région de Mawrth Vallis qui laisse apparaître de nombreux affleurements de roches sédimentaires anciennes riches en phyllosilicates hydratés (Loizeau *et al.*, 2007, voir également le chapitre 1, section 2). Une autre partie de cette même observation, plus au sud, couvre des terrains présentant une large variabilité d'albédo mais dépourvus de phyllosilicates. Les relations entre IBA et la réflectance dans le continuum à 2,26 μm montrent sur les deux parties de l'observation une très forte tendance linéaire (figure 7.4). Néanmoins, si tous les points s'alignent sur une seule droite dans le cas de la partie sud de l'observation, il n'en va pas de même pour la partie nord où de nombreux points se situent au dessus de la tendance linéaire générale. Or tous ces points matérialisés par une enveloppe transparente sur la figure correspondent parfaitement aux zones où les phyllosilicates sont identifiés par leurs signatures spectrales entre 1 et 2,5 μm (Loizeau *et al.*, 2007).

Les mêmes constats ont été réalisés sur d'autres zones de la surface martienne connues pour leur minéralogie particulière. Il est ainsi très aisé de faire ressortir des diagrammes et des cartes les dépôts de sulfates situés dans Valles Marineris (Gendrin *et al.*, 2005). De telles identifications de zones « anormalement hydratées » grâce au diagramme IBA / albédo se révèlent souvent bien plus précises que l'utilisation directe d'un critère spectral de l'hydratation

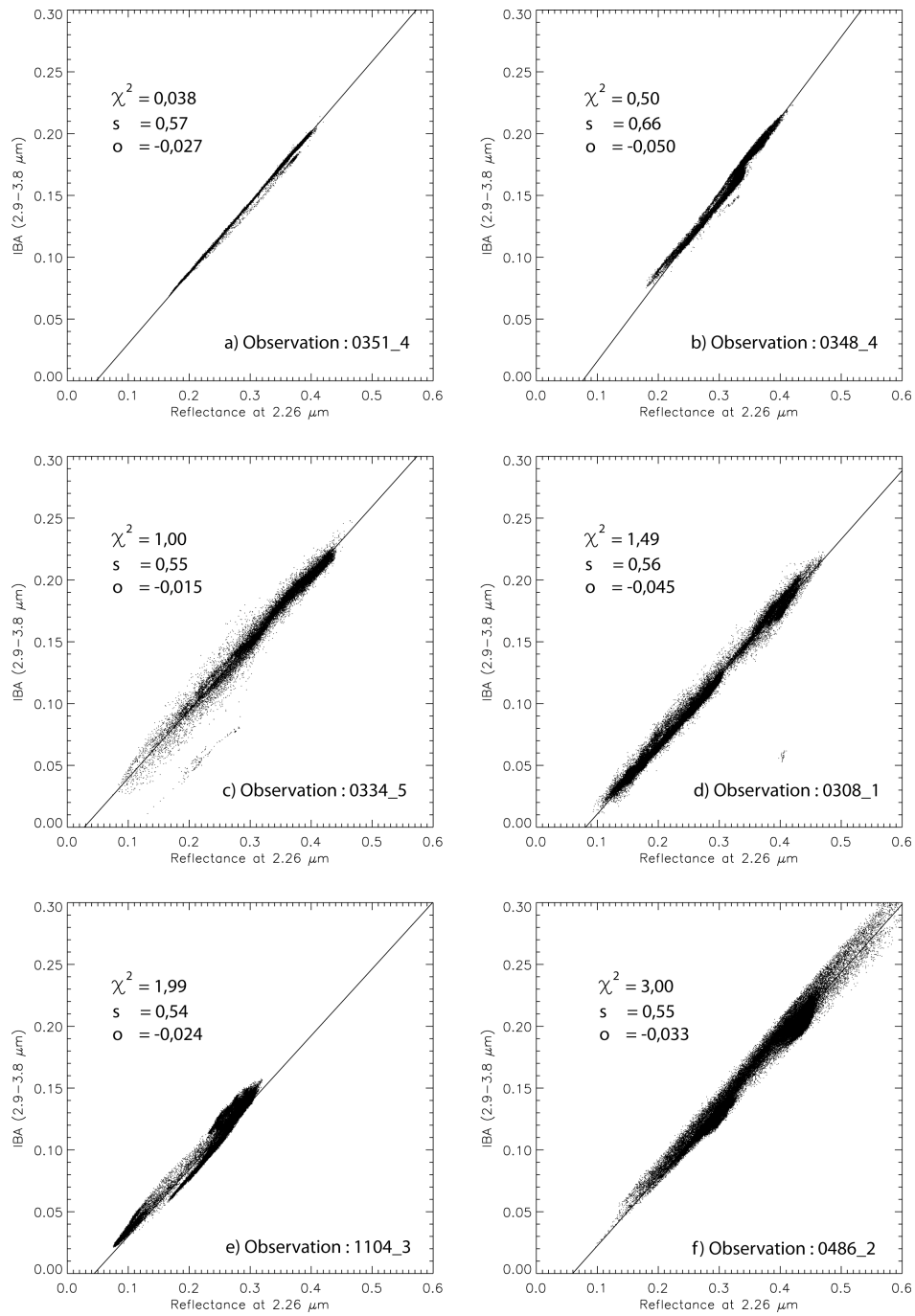


FIG. 7.3: Exemples de diagrammes de corrélation entre le critère spectral IBA calculé entre 2,9 et 3,8 μm et le niveau de réflectance dans le continuum du spectre pour six séquences d'observation différentes. Les paramètres de l'ajustement sont reportés sur chaque diagramme : coefficient χ^2 , pente de la droite (s) et ordonnée à l'origine (o).

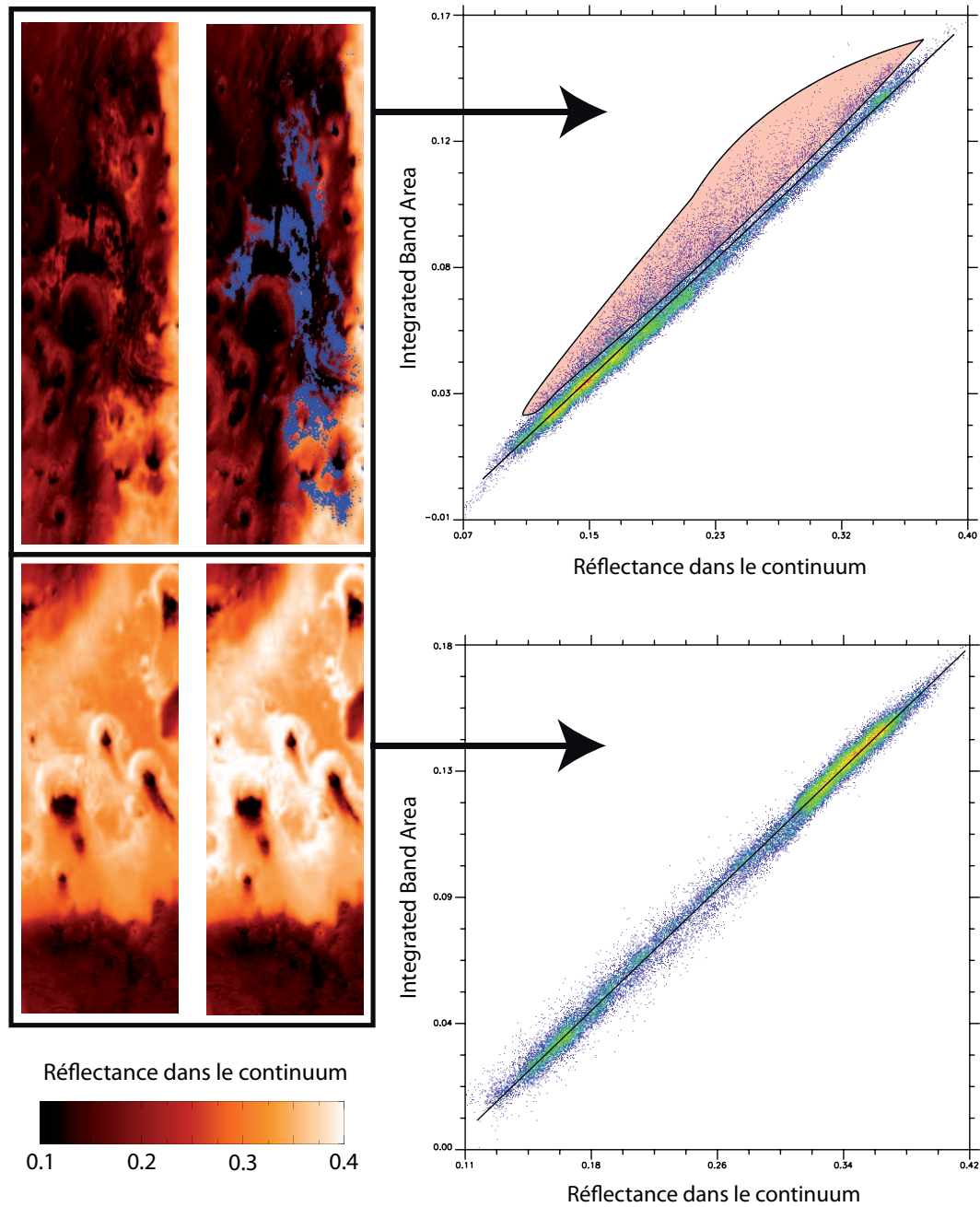


FIG. 7.4: Exemple d'utilisation du diagramme IBA / albédo pour distinguer des surfaces présentant des états d'hydratation différents à partir de la force de la bande à $3\ \mu\text{m}$ indépendamment des variations spatiales de l'albédo. Deux diagrammes de ce type sont construits à partir de deux parties de l'observation OMEGA 353_3 couvrant la région de Mawrth Vallis. Sur la partie Nord de l'image, le diagramme met en évidence des zones « anormalement hydratées » qui correspondent aux affleurements de roches sédimentaires riches en phyllosilicates (Loizeau *et al.*, 2007)

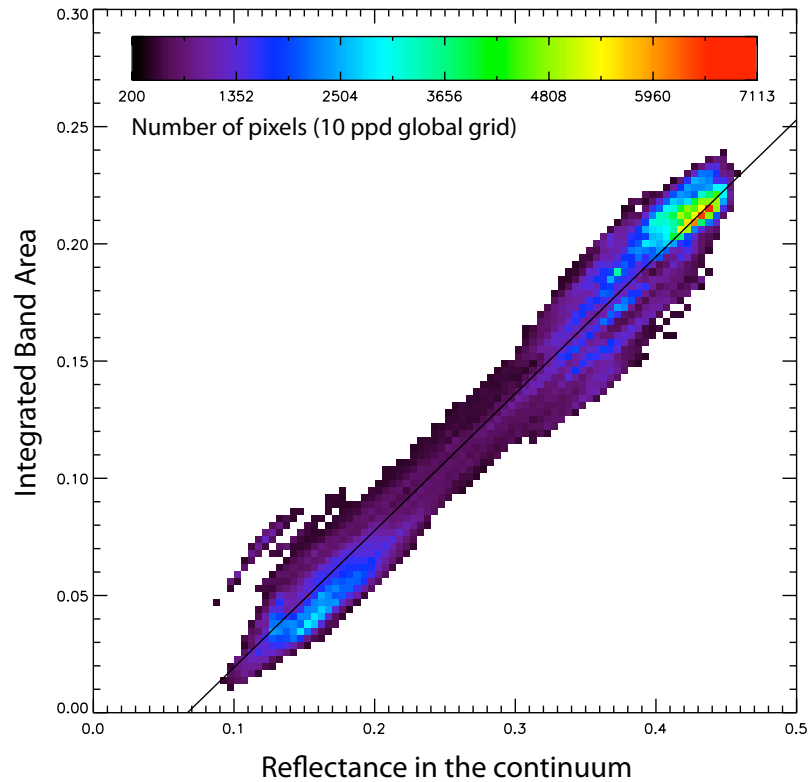


FIG. 7.5: Relation générale entre le critère IBA à $3\ \mu\text{m}$ et la réflectance dans le continuum des spectres. Les données sont extraites des séquences OMEGA sélectionnées selon la méthode préalablement décrite, les latitudes supérieures à 50° ayant également été exclues.

défini au niveau de la bande à $3\ \mu\text{m}$ (profondeur de bande, simple ou intégrée). Il est de plus parfois possible de mettre en évidence de très fines variations de la relation IBA / albédo qui indiquent une variabilité de l'état d'hydratation ou de la nature de la phase minérale porteuse de l'hydratation qui n'apparaît absolument pas sur la cartographie des critères spectraux usuels de l'hydratation. L'observation 351_4 (figure 7.3 a) constitue un excellent exemple de cette situation. Les deux tendances linéaires distinctes bien visibles sur le diagramme correspondent à deux zones géographiquement bien individualisées. Cependant, les spectres de ces deux régions ne présentent aucune signature particulière permettant de corroborer une possible différence de nature minérale. Des analyses supplémentaires faisant éventuellement appel à des jeux de données complémentaires (infrarouge thermique, spectroscopies gamma ou neutrons...) seront donc nécessaires pour élucider ces cas.

La figure 7.5 présente la relation entre le critère IBA et la réflectance dans le continuum pour tous les points de la grille globale à 10 ppd (figure 7.1). Tous les points situés à des latitudes supérieures à 50° dans les deux hémisphères sont exclus afin d'éviter tout biais dû à la présence de glace en surface. Un code de couleur est utilisé pour représenter la densité de points de mesures. Au premier ordre, une forte corrélation linéaire est évidente. De la même manière que pour les statistiques réalisées sur des séquences individuelles, on met également en évidence

la présence de tendances linéaires parallèles, aussi bien pour les faibles valeurs que pour les valeurs élevées de réflectance. La distribution bimodale d'albédo des terrains martiens est bien révélée par la densité des points traduite en code de couleurs. On constate ainsi que les tendances pour les terrains clairs et les terrains sombres sont nettement disjointes, traduisant une différence de nature minéralogique et / ou d'état d'hydratation.

L'existence de multiples tendances entre le critère spectral IBA et l'albédo à l'échelle globale ne permet pas d'envisager une correction simple et automatique de l'effet de l'albédo sur la totalité du jeu de données. Plusieurs tentatives allant en ce sens se sont révélées infructueuses pour cette raison. Même la réalisation de cartes globales à partir des paramètres d'ajustements linéaires réalisés à une échelle plus fine ne permet pas de dégager de structure majeure hormis un gradient latitudinal notable. L'effet de la taille des grains, objet du paragraphe suivant ainsi que les variations saisonnières de l'état d'hydratation du régolithe, objet de la dernière section de ce chapitre, sont sans doute en grande partie responsables de ces difficultés.

7.2.4 Effet de la taille des grains : utilisation conjointe des jeux de données OMEGA et TES

La figure 7.6 présente des diagrammes construits à partir de la grille globale à 10 ppd OMEGA et de la carte d'inertie thermique TES (Putzig et Mellon, 2007a). Comme pour l'étude précédente, les latitudes supérieures à 50° dans les deux hémisphères sont exclues pour limiter les biais dus à la présence de glace en surface. Le premier diagramme (a) montre l'aire intégrée de la bande à $3\ \mu\text{m}$ représentée en code de couleurs en fonction de la réflectance dans le continuum en abscisse et de l'inertie thermique en ordonnée. Le second diagramme présente les densités de points aux mêmes échelles. La relation entre le niveau de réflectance dans le continuum mesuré par OMEGA et l'inertie thermique mesurée par TES apparaît clairement. Les terrains les plus clairs (réflectance supérieure à 0,4) correspondent aux valeurs d'inertie thermique les plus faibles. Il s'agit de la très fine poussière rouge car riche en oxyde qui recouvre une grande partie de la surface martienne comme l'atteste la forte densité de points sur le second diagramme (b). Pour des valeurs de réflectance comprises entre 0,3 et 0,4, on observe une forte diminution de l'inertie thermique, donc de la taille des grains, lorsque la réflectance augmente. Les valeurs de réflectance inférieures à 0,3 correspondent à des valeurs élevées d'inertie thermique (entre 150 et 400 unités SI) mais aucune tendance particulière n'est observable sur cette gamme de valeurs.

En terme d'aire de la bande à $3\ \mu\text{m}$, le premier diagramme (a) montre clairement que celle-ci est contrôlée par les variations d'albédo pour des valeurs d'inertie thermique supérieures à environ 80 unités SI : un gradient positif des valeurs de IBA avec l'albédo (axe horizontal) est observé indépendamment des variations de l'inertie thermique (axe vertical). De plus, la variabilité de IBA pour une valeur d'albédo donnée n'est pas corrélée aux variations d'inertie thermique. Cependant, les effets de l'inertie thermique deviennent importants lorsque celle-ci atteint des valeurs plus faibles. Pour des valeurs d'inertie thermique faibles (inférieures à

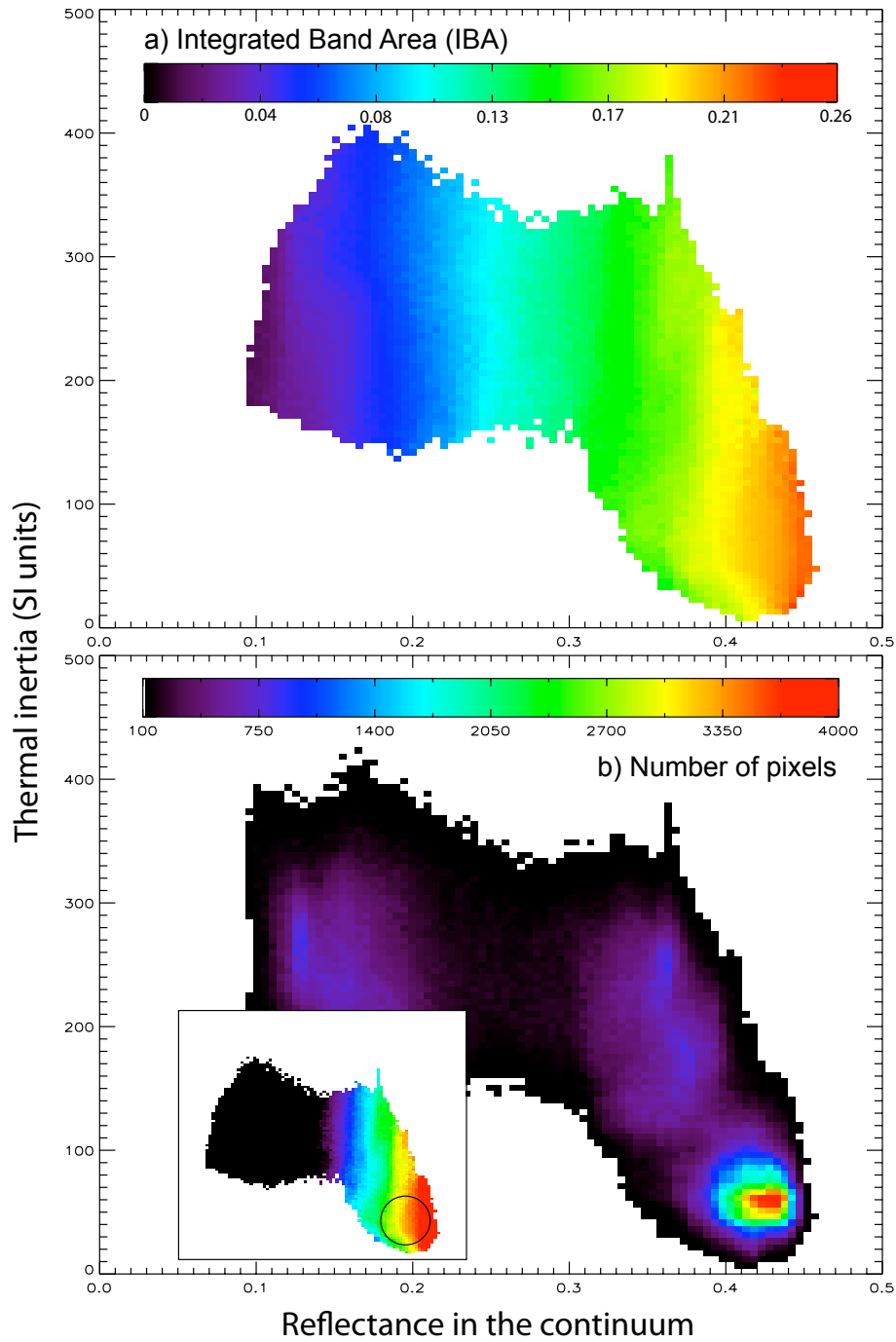


FIG. 7.6: Etude des effets de la taille des grains et de l'albédo sur l'aire intégrée de la bande à $3\ \mu\text{m}$. Le premier diagramme (a) représente l'aire intégrée (IBA) sous forme de code de couleurs en fonction du niveau de réflectance dans le continuum et de l'inertie thermique sur deux axes indépendants. Le second diagramme (b) représente la densité de points de mesure sous forme de code de couleurs. En encart, le premier diagramme est repris en concentrant la dynamique de l'échelle de couleurs sur les valeurs du critère IBA les plus élevées. On représente par un cercle sur cet encart la zone du diagramme b correspondant au maximum de la répartition des points sur la surface martienne.

80 unités SI), on observe une diminution conjointe des valeurs du critère IBA et de l'inertie thermique à réflectance constante. Cette observation confirme sur la surface martienne ce qui était attendu à partir des données expérimentales et de modélisation (chapitre 4, section 1). L'effet des variations de la taille des particules n'est mis en évidence que pour les particules les plus fines. Néanmoins, comme on peut l'observer sur le second diagramme (b), l'aire du diagramme sur laquelle les effets de taille de grains sont les plus importants correspond au maximum de la distribution des pixels dans l'espace albédo / inertie thermique. Par conséquent, les variations de taille des particules sont susceptibles d'influencer la force de la bande à $3\text{ }\mu\text{m}$ sur une grande partie de la surface martienne.

L'effet de la taille des paticules doit également contribuer à la variabilité de la relation entre IBA et l'albédo pour les valeurs d'albédo supérieures à 0,35 correspondant aux valeurs d'inertie thermique inférieures à 80 SI.

7.2.5 Conclusion et perspectives

La forte corrélation linéaire entre le critère spectral IBA calculé entre $2,9$ et $3,8\text{ }\mu\text{m}$ et le niveau de réflectance dans le continuum avant la bande d'absorption est un outil prometteur pour aborder le problème de la relation entre force de la bande d'absorption et albédo des surfaces. Des études statistiques menées sur plusieurs centaines ou milliers de spectres à différentes résolutions spatiales permettent de distinguer entre un fort effet d'albédo lié au transfert radiatif et des variations intrinsèques de minéralogie et d'état d'hydratation. Les diagrammes IBA / albédo se révèlent très efficaces pour identifier rapidement puis cartographier des zones « anormalement hydratées » parfois liées à des minéralogies particulières (argiles, sulfates) mises en évidence de manière différente. Dans d'autres cas, aucune différence particulière des signatures spectrales n'est mise en évidence. Des analyses plus poussées sont nécessaires pour confirmer le cas échéant que la méthode mise en oeuvre présente une meilleure sensibilité à de fines variations de l'état d'hydratation ou de la nature de la phase minérale porteuse de l'hydratation que les critères spectraux couramment utilisés.

La comparaison entre les jeux de données OMEGA (hydratation et albédo) et TES (inertie thermique) réalisée sur des grilles globales à la résolution de 10 pixels par degré confirme la diminution de l'aire de la bande à $3\text{ }\mu\text{m}$ pour les valeurs d'inertie thermique les plus faibles. La possibilité d'utiliser conjointement les données OMEGA et TES devrait s'avérer précieuse pour étudier et corriger les effets des variations de taille des particules qui sont importants sur une large partie de la surface martienne.

7.3 Variabilité temporelle des bandes d'hydratation

7.3.1 Introduction

Les résultats expérimentaux obtenus grâce à la facilité SERAC (chapitre 6) renseignent sur la variabilité des spectres proche infrarouge de minéraux en fonction des conditions d'humidité de l'atmosphère. Parmi les différents paramètres physico-chimiques qui caractérisent la surface et l'atmosphère, le plus pertinent en terme d'échanges d'eau entre ces deux réservoirs est l'humidité relative de l'atmosphère au contact du régolithe (voir chapitres 2 et 6). Celle-ci dépend de la pression partielle en vapeur d'eau dans l'atmosphère d'une part et de la température des matériaux du régolithe d'autre part. En fonctionnement depuis 2004, soit plus de deux années martiennes, l'instrument OMEGA a permis d'obtenir non seulement une cartographie globale de la surface mais également une certaine résolution temporelle en mesurant régulièrement les mêmes zones de la surface à des saisons et des heures locales différentes. Si l'humidité relative en surface peut être connue pour chaque observation OMEGA, il devient alors possible d'étudier son influence sur la force des bandes d'hydratation et d'en tirer des informations sur la nature et l'importance des échanges d'eau impliquant le régolithe.

7.3.2 Méthodes

Au moment où cette étude a été réalisée, l'utilisation de la gamme spectrale 2,7 - 5 μm sur le jeu de données OMEGA était restreinte aux lots d'orbites 41-510 et 920-1220 en raison du problème de calibration de la voie infrarouge L (chapitre 3, section 1)². Les orbites 41 à 510 correspondent à la gamme de Ls : 337° - 110° alors que les orbites 920-1220 correspondent à la gamme de Ls : 98° - 137°. Il est donc possible, en utilisant ces deux lots d'orbites, d'étudier les signatures spectrales des sols martiens à des saisons et donc des conditions d'humidité relative bien différentes. Des exemples de telles variations saisonnières de l'intensité de l'absorption à 3 μm sont présentés par Jouglet *et al.* (2007). Nous avons donc calculé différents critères spectraux sur les spectres correspondant à ces orbites en utilisant aussi bien les données de la voie C que les données de la voie L. Afin d'étendre la gamme de Ls sur laquelle l'étude des variations saisonnières peut être réalisée, nous avons également recherché un critère spectral de l'eau d'hydratation entièrement défini sur la voie C (donc sur la gamme spectrale : 1 - 2,5 μm). Au vu des résultats de l'expérience SERAC (chapitre 6, section 1), la zone du spectre située entre 2,2 et 2,5 μm apparaît comme propice à cette étude. Elle montre en effet une variabilité prononcée en fonction de l'humidité relative. L'intensité absolue de l'absorption est en revanche très faible à ces longueurs d'onde. Cette faible intensité empêche d'atteindre des rapports signal / bruit très élevés lorsque l'on suit les variations temporelles de l'absorption. Par contre, les valeurs de réflectance à ces longueurs d'onde sont bien plus élevées que celles

²Depuis, un important travail sur les données a permis d'obtenir les informations nécessaires à une calibration a posteriori précise permettant d'utiliser la totalité de la gamme spectrale infrarouge (Jouglet et al., PSS, sous presse)

relevées au maximum de l'absorption dans la bande à 3 μm . Le signal devrait donc être moins perturbé par la présence d'aérosols dans l'atmosphère. Afin de pallier à la faiblesse de l'absorption, nous calculons l'aire intégrée de cette absorption entre 2,2 et 2,5 μm pour augmenter le rapport signal / bruit. On se référera par la suite au critère spectral ainsi défini par le symbole : $A_{2,5\mu\text{m}}$. L'étude des relations entre divers critères spectraux des absorptions dues à l'eau sur les orbites 41 à 510 montre une relation linéaire au premier ordre entre le critère $A_{2,5\mu\text{m}}$ et le critère IBA défini de la même manière mais sur l'autre aile de la bande (2,9 - 3,8 μm). En particulier, le critère $A_{2,5\mu\text{m}}$ présente le même type de relation à l'albédo que celle décrite pour le critère IBA dans la section précédente.

La mesure directe de la valeur d'humidité relative au sol n'est actuellement pas possible depuis l'orbite martienne. Certains instruments sont néanmoins capables de mesurer la quantité de vapeur d'eau cumulée dans une colonne atmosphérique complète, par exemple TES (chapitre 1, section 3) ou OMEGA (chapitre 3, section 1). La mesure de la température au sol est également rendue possible par ces mêmes instruments. En combinant ces deux valeurs, on peut obtenir une valeur « moyenne » d'humidité relative qui n'est représentative de la valeur au sol que dans le cas particulier où la teneur en vapeur d'eau ne présente aucun gradient vertical. Nous avons donc choisi une approche différente pour caractériser les conditions d'humidité relative correspondant aux mesures OMEGA. Nous calculons l'humidité relative au niveau du sol à partir des valeurs de pression partielle en vapeur d'eau au sol et de la température de la surface du régolithe calculées grâce au modèle météorologique du LMD (Forget *et al.*, 1999; Montmessin *et al.*, 2004). Ces deux sorties du modèle nous ont été fournies par François Forget à partir de calculs réalisés en mars 2008. Nous calculons alors la pression de saturation de la vapeur d'eau au niveau de la surface martienne en utilisant la relation empirique proposée par Wagner et Pruss (2002) :

$$\ln\left(\frac{p_s}{p_n}\right) = 13.928169(1 - \theta^{-1.5}) + 34.7078238(1 - \theta^{-1.25}) \quad (7.1)$$

Où : $\theta = T/T_n$, $T_n = 273.16\text{K}$ et $p_n = 0.000611657\text{ Pa}$

Ce qui permet de déterminer l'humidité relative :

$$RH = p/p_s \quad (7.2)$$

L'étude des relations entre les critères spectraux représentatifs de l'état d'hydratation et les valeurs calculées d'humidité relative au sol a été conduite de deux façons différentes et complémentaires. Avec les lots d'orbites 41-510 et 920-1220, nous avons construit des mosaïques spatiales globales en superposant les cartes de critères spectraux issues d'observations OMEGA acquises à des Ls différents. Des mosaïques synthétiques ont été réalisées de la même manière avec les cartes calculées d'humidité relative. Les recouvrements partiels entre les observations obtenues à des saisons différentes permettent de mettre en évidence et de comparer les variations temporelles des deux paramètres étudiés.

En utilisant le critère spectral $A_{2,5\ \mu m}$ uniquement, nous avons étudié les variations temporelles sur deux zones particulières de l'hémisphère nord au cours de plus d'une année martienne (observations OMEGA de l'orbite 41 à l'orbite 3100). Les zones d'étude ont été choisies pour leurs relatives homogénéités d'albédo et d'inertie thermique. Un filtrage additionnel est opéré avec ces deux paramètres sur l'ensemble des pixels du jeu de données OMEGA situés dans les zones d'étude. Celles-ci s'étendent toutes deux de l'équateur jusqu'à 45° nord sur une bande de longitude d'environ 20° de large. La première zone est située dans la région de Utopia Planitia (longitude : 100 - 120°) et la seconde dans la région d'Arabia Terra (longitude : 0 - 20°). Les deux zones d'étude sont à nouveau subdivisées en « tranches » de latitude (4°) au sein desquelles sont étudiées les relations entre la valeur moyenne du critère spectral et la valeur moyenne d'humidité relative au sol correspondante. La sélection des observations OMEGA répondant aux différents critères évoqués a été rendue possible par l'introduction du jeu de données OMEGA dans le logiciel SIG (Système d'Information Géographique) martien du LPG (chapitre 3, section 1).

7.3.3 Résultats et discussion

Mosaïques

La figure 7.7 contient les mosaïques globales en projection cylindrique équatoriale réalisées grâce au calcul du critère spectral $A_{2,5\ \mu m}$ et de l'humidité relative au sol sur la totalité des lots d'orbites 41-510 et 920-1220. Des agrandissements d'une région de ces cartes sont présentés à titre d'exemple en figure 7.8. Les mêmes cartes ont également été produites en projection stéréographique polaire pour l'hémisphère nord (figure 7.9).

L'interprétation de telles mosaïques spatio-temporelles est rendue difficile par la superposition des effets de texture des surfaces (section 2 de ce chapitre) et les effets des échanges d'eau entre régolithe et atmosphère. Néanmoins un certain nombre de recouvrements spatiaux d'observations obtenues à des saisons et des heures locales différentes permettent de faire abstraction des variabilités spatiales de la texture du régolithe.

Les variations du critère spectral $A_{2,5\ \mu m}$ visibles sur la mosaïque (a) de la figure 7.8 apparaissent très clairement corrélées avec les variations calculées d'humidité relative (mosaïque (b)). Cette conclusion est également valable pour le reste de l'hémisphère nord, des latitudes équatoriales jusqu'aux zones polaires (figure 7.7). Par contre, dans l'hémisphère sud, le critère spectral $A_{2,5\ \mu m}$ présente toujours des valeurs faibles et peu variables aux latitudes inférieures à 50°, hormis dans le bassin d'Hellas. Cette absence de variation du critère spectral est probablement en grande partie due aux faibles valeurs d'albédo qui caractérisent une large partie des terrains de l'hémisphère sud (figure 7.1 a). De plus, ces terrains présentent en moyenne des sols avec des tailles de particules plus élevées et / ou des surfaces de roches affleurantes plus abondantes (voir la carte d'inertie thermique, figure 7.1 b). Les valeurs de surface spécifique des matériaux de surface sont donc vraisemblablement beaucoup plus faibles que dans

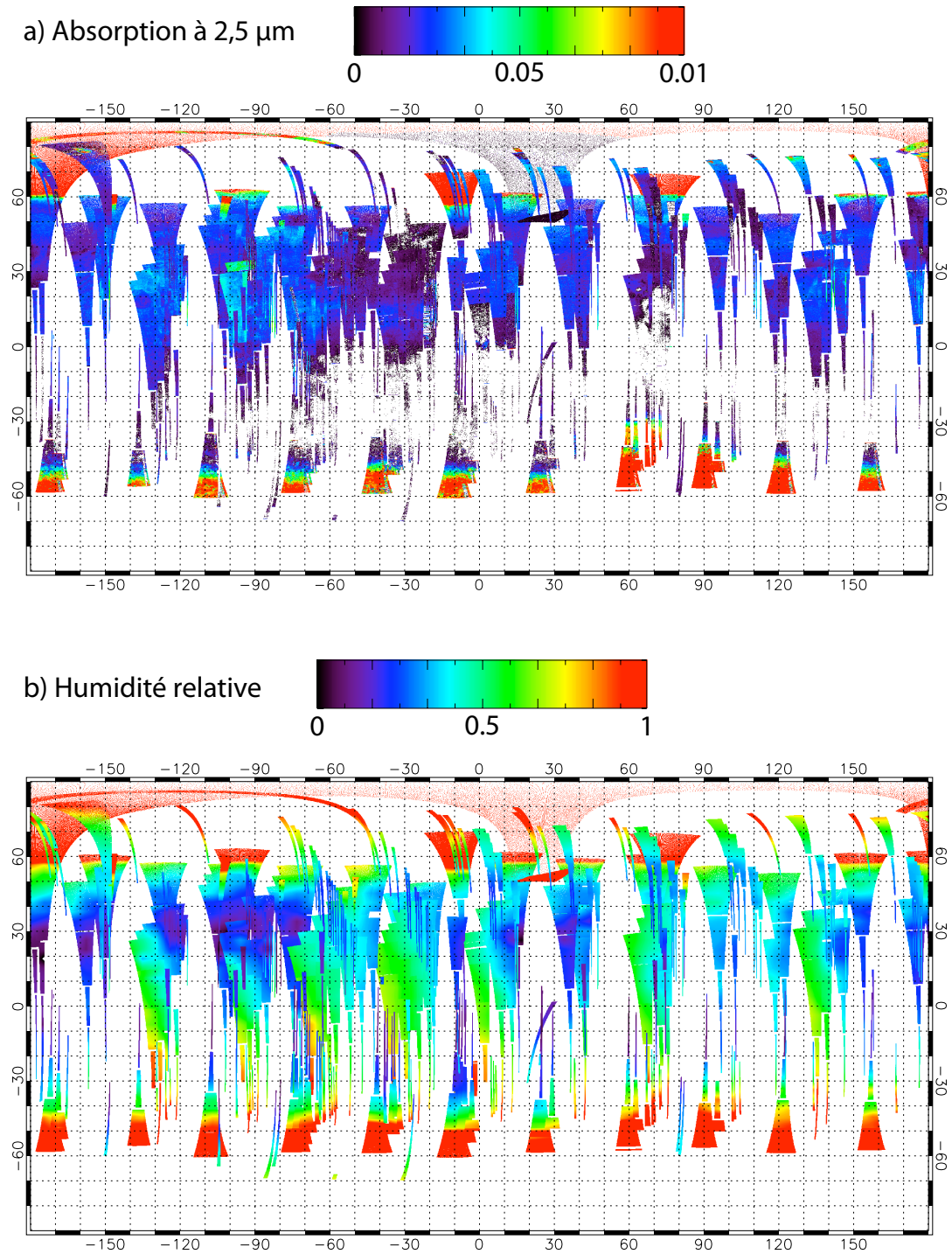


FIG. 7.7: Cartes globales du critère spectral $A_{2,5\ \mu\text{m}}$ mesuré sur le jeu de données OMEGA et de l'humidité relative au sol au moment des mesures simulée par le modèle météorologique du LMD. Projection cylindrique équatoriale.

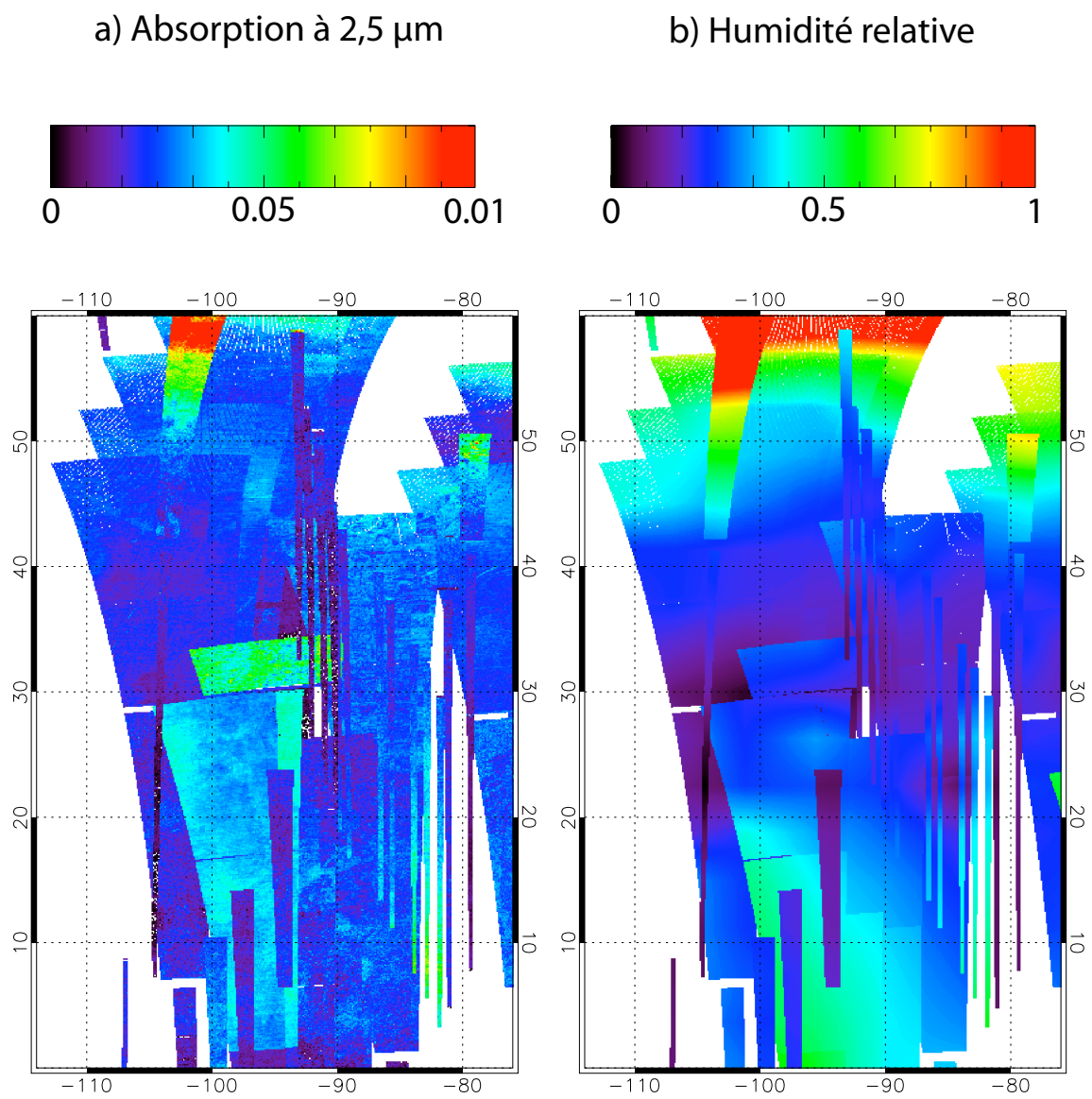


FIG. 7.8: Agrandissement d'une partie de la figure 7.7.

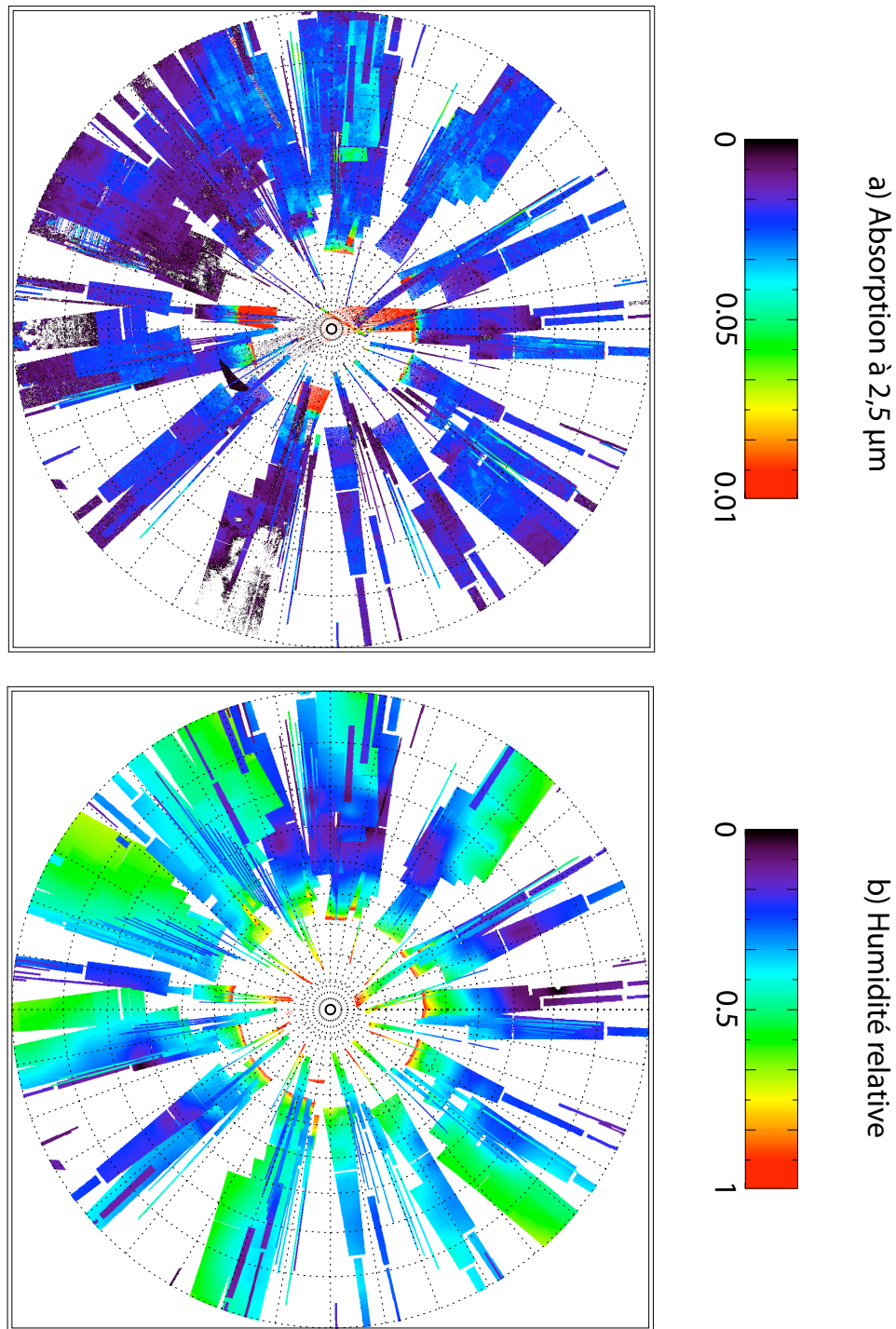


FIG. 7.9: Cartes globales du critère spectral $A_{2.5 \mu\text{m}}$ mesuré sur le jeu de données OMEGA et de l'humidité relative au sol au moment des mesures simulée par le modèle météorologique du LMD. Projection stéréographique polaire sur l'ensemble de l'hémisphère Nord. Les cercles en pointillés représentent les latitudes, de 0° à 90° par pas de 10° .

les vastes zones couvertes de fine poussière de l'hémisphère nord, impliquant une faible quantité d'eau adsorbée d'une part et des échanges d'eau avec l'atmosphère réduits d'autre part. Enfin, précisons également que l'humidité relative au sol est généralement plus faible dans l'hémisphère sud que dans l'hémisphère nord en raison de teneurs atmosphériques en vapeur d'eau réduites.

Etudes locales

Comme une relation nette semble se dégager dans l'hémisphère nord entre la valeur du critère spectral $A_{2,5\ \mu\text{m}}$ et l'humidité relative, nous avons tenté d'étudier cette relation sur une gamme de Ls plus étendue. A cette fin, deux zones différentes au sein des régions d'Utopia Planitia (« UP ») et Arabia Terra (« AT ») ont été sélectionnées (voir paragraphe 7.3.2) et divisées en « tranches de latitude ». La figure 7.10 montre l'évolution temporelle du critère spectral $A_{2,5\ \mu\text{m}}$ mesuré par OMEGA et les valeurs d'humidité relative correspondantes calculées par le modèle climatique. Chaque colonne de cette figure composite correspond à une région différente alors que chaque ligne correspond à une tranche de latitude différente (la valeur de latitude centrale est indiquée, chaque tranche couvrant 2° au dessus et au dessous de celle-ci). On représente par un code de couleurs classique les densités de points associées aux valeurs du critère spectral afin de visualiser facilement la valeur moyenne et la dispersion des valeurs à chaque instant. Les valeurs d'humidité relative sont représentées en échelle logarithmique (courbe noire). On notera que la gamme d'observations utilisée couvre plus d'une année martienne complète, permettant des comparaisons interannuelles intéressantes. La gamme de Ls couverte à deux reprises par les observations va d'une trentaine de degrés avant l'équinoxe de printemps ($\text{Ls} = 330^\circ$) à une vingtaine de degrés avant le solstice d'été ($\text{Ls} = 70^\circ$). On obtient une reproductibilité assez satisfaisante des mesures spectrales réalisées à la même saison lors des deux années successives.

Les valeurs du critère spectral $A_{2,5\ \mu\text{m}}$ apparaissent relativement dispersées pour les deux zones étudiées et ce à tout moment de l'année. Il est néanmoins possible de dégager dans chaque cas une grande tendance matérialisée sur la figure 7.10 par l'identification d'un maximum du critère spectral situé en été à basse latitude mais en hiver à partir de 30° de latitude. Les courbes calculées d'humidité relative montrent également cette évolution. Notons néanmoins que le modèle prédit un maximum d'humidité relative situé en hiver dès 20° de latitude nord alors que sur les deux zones étudiées le maximum du critère spectral $A_{2,5\ \mu\text{m}}$ est toujours situé en été à cette latitude.

Il est intéressant de comparer cette grande tendance générale avec les observations réalisées par le spectromètre TES (Kuzmin *et al.*, 2007) et évoquées en section 3 du chapitre 1. La figure 1.7 montre ainsi les variations du « critère spectral de l'eau chimiquement liée » (mode fondamental de H_2O à $6,1\ \mu\text{m}$) en fonction de la latitude et de Ls. Cette figure met en évidence un maximum d'eau dans le régolithe en été aux latitudes équatoriale qui laisse la place à un

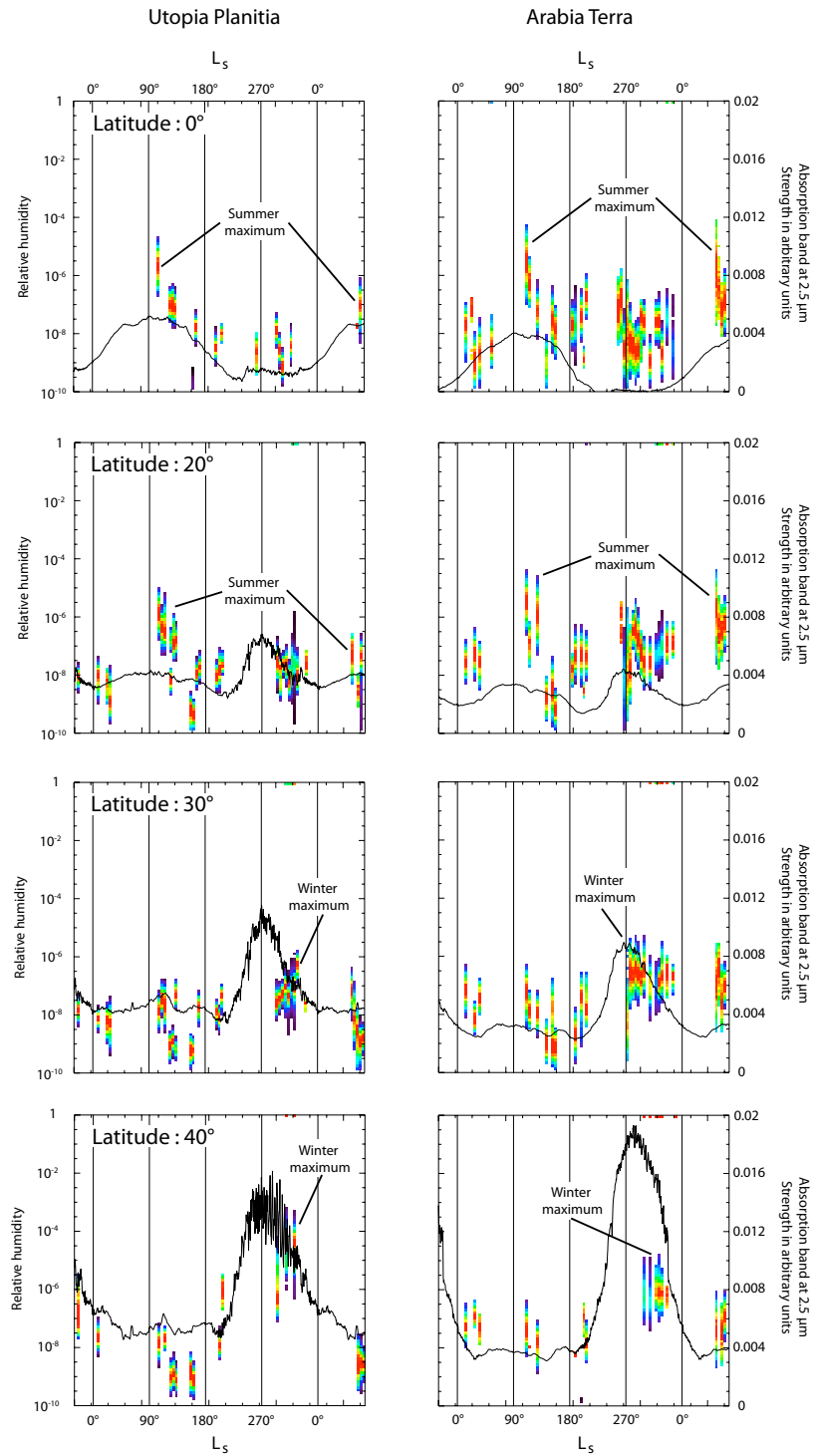


FIG. 7.10: Variations temporelles du critère spectral $A_{2,5 \mu m}$ et de l'humidité relative au sol sur les zones définies au sein des régions d'Utopia Planitia et Arabia Terra et divisées en tranches de latitude. Un code de couleurs permet de visualiser la valeur moyenne et la dispersion du critère spectral $A_{2,5 \mu m}$ à chaque instant pour les données OMEGA. L'humidité relative est quant-à-elle représentée en échelle logarithmique par le trait continu noir.

maximum situé en hiver à plus haute latitude. On retrouve donc bien la grande tendance observée sur les données OMEGA.

Il subsiste cependant une incertitude de taille sur le travail réalisé et présenté dans les paragraphes précédents. La présence de nuages de glace d'eau dans l'atmosphère martienne peut en effet avoir un effet considérable sur les spectres et notamment sur la zone entre 2 et $2,5\ \mu\text{m}$ (voir les constantes optiques de la glace cristalline, figure 2.7). De plus, les observations pluri-annuelles du spectromètre TES (Smith, 2004) montrent des variations spatio-temporelles de la couverture nuageuse (figure 1.3) très semblables à celles observées pour les bandes de l'eau d'hydratation que ce soit avec les données TES (Kuzmin *et al.*, 2007) ou OMEGA (figure 7.10). Il semble donc possible que tout ou partie des variations temporelles mises en évidence soient due aux variations de la couverture nuageuse et non à celles de l'état d'hydratation du régolithe.

7.3.4 Conclusion et perspectives

Deux manières différentes de représenter les données, mosaïques d'observations individuelles et études locales temporelles, ont permis de mettre en évidence la dépendance du critère spectral $A_{2,5\ \mu\text{m}}$ de la surface martienne mesuré par OMEGA à l'humidité relative en surface calculée par le modèle GCM. Si le critère spectral employé est très sensible aux variations d'hydratation des matériaux de surface (voir section 1 du chapitre 6), il est néanmoins certain que les nuages de glace d'eau contribuent aux variabilités spatio-temporelles de ce critère³ dans une proportion que nous n'avons malheureusement pas pu déterminer.

Il sera nécessaire à l'avenir de s'attaquer directement à ce problème de discrimination entre l'hydratation ou le givre en surface et les nuages de glace atmosphérique. Malheureusement, la distinction est rendue très difficile par la concomitance de la ressemblance des signatures spectrales et des évolutions spatio-temporelles parallèles de la glace atmosphérique et de l'hydratation au sol. L'analyse des signatures spectrales fines obtenues par division des spectres d'une même zone de la surface à des instants différents pourrait néanmoins permettre de distinguer hydratation au sol et glace dans l'atmosphère en utilisant les critères spectraux particuliers décrits au chapitre 6, section 1. Il est cependant nécessaire d'attendre la disponibilité de la nouvelle fonction de transfert de la voie L de l'instrument sur l'ensemble du jeu de données (Jouglet *et al.*, PSS, sous presse) pour entamer cette analyse. Deux autres méthodologies complémentaires semblent également s'imposer. D'une part, la modélisation du transfert radiatif couplant effets de surface et effets atmosphériques devrait permettre de mieux appréhender l'influence des nuages optiquement fins sur les spectres de surface dans les bandes d'absorption de l'eau. D'autre part, les données multi-angulaires obtenues par l'instrument CRISM (MRO) devraient également permettre une optimisation de la séparation des contributions de surface et atmosphérique.

³De même que les autres critères spectraux utilisés pour représenter l'absorption due à l'eau d'hydratation. Données non présentées ici.

En supposant que l'on arrive alors à bien séparer les deux contributions, il deviendra possible d'établir d'une part les isothermes d'adsorption et de désorption de la surface martienne et d'extraire d'autre part les signatures spectrales fines de l'hydratation. La comparaison avec les résultats expérimentaux détaillés au chapitre 6 permettra alors d'interpréter ces observations en terme de nature des phases porteuses de l'hydratation et de propriétés des interactions entre eau et minéraux.

Conclusion générale et perspectives

Utilisant le Soleil comme source de rayonnement et présentant une sensibilité élevée à de nombreux constituants des surfaces planétaires, la spectroscopie en réflexion dans les domaines spectraux du visible et de l'infrarouge proche s'est imposée depuis les débuts de l'ère spatiale comme l'une des méthodes de télédétection les plus efficaces. Aisément embarqués sur les sondes spatiales, les instruments utilisant cette technique ont permis de nombreuses identifications de composés d'intérêt scientifique majeur sur bien des surfaces solides des corps du Système Solaire. Depuis deux décennies, l'association de la spectroscopie en réflexion avec les techniques d'imagerie renouvelle l'intérêt de cette méthode. L'imagerie hyperspectrale, ou spectro-imagerie, a notamment fait ses preuves dans le cadre de l'étude de la surface martienne en permettant des progrès majeurs dans la compréhension du rôle de l'eau aussi bien dans le passé martien que dans le cadre du climat actuel. Les instruments OMEGA et CRISM, à l'origine des jeux de données ayant engendré ces études, étaient toujours en activité au moment de la rédaction de cette thèse, améliorant les résolutions tant spatiales que temporelles de leurs couvertures de la surface martienne.

Si l'identification et la cartographie de l'hydratation minérale permises par ces deux instruments se sont d'ores-et-déjà révélées riches en information sur l'activité passée et présente de l'hydrosphère martienne, on peut désormais légitimement envisager de pousser plus avant l'analyse des jeux de données pour en retirer des informations quantitatives. Ainsi, la détermination des teneurs en eau des minéraux hydratés ou des concentrations en différents minéraux, hydratés ou anhydres, dans les diverses formations identifiées pourraient se révéler d'un intérêt scientifique comparable voire supérieur à la simple identification d'une famille de minéraux en surface. Néanmoins, l'inversion nécessaire pour extraire des informations quantitatives de spectres mesurés en réflexion est particulièrement délicate car elle nécessite de prendre en compte le processus complet du transfert radiatif qui régit les interactions entre le rayonnement électromagnétique et une surface formée de matériaux denses et particuliers.

En combinant des expériences en laboratoire et la modélisation physique du transfert radiatif dans les milieux particuliers denses, nous avons pu mettre en évidence les effets prépondérants de la texture des surfaces et de la géométrie de la mesure sur le signal spectroscopique et

photométrique mesuré. Ces effets empêchent à l'heure actuelle de calculer les teneurs en eau absolues des minéraux hydratés d'après leurs spectres en réflexion. Ils introduisent également des biais potentiellement forts dans la cartographie de l'hydratation minérale au travers de leur influence sur la limite de détection, très dépendante de la taille des grains ou de l'albédo.

L'ensemble des résultats précédemment décrits a été obtenu dans le cadre d'une problématique particulière, l'hydratation minérale à la surface de Mars. Notons cependant que ces résultats ne sont absolument pas spécifiques au cas martien ni même à celui de l'hydratation minérale. Les effets de texture des matériaux de surface et de géométrie de mesure sont en effet généralisables à la méthode de télédétection par spectroscopie en réflexion dans son ensemble.

Dans le cas qui nous concerne ici, l'hydratation minérale à la surface de Mars, nous avons pu vérifier que les effets décrits expérimentalement et correctement reproduits par la théorie du transfert radiatif s'appliquaient bien au jeu de données OMEGA. Un comportement particulier, la forte corrélation linéaire entre l'aire intégrée de la bande d'absorption à $3\ \mu\text{m}$ et le niveau d'albédo de la surface, semble particulièrement approprié pour distinguer les effets de l'albédo d'effets proprement minéralogiques. Une méthode de classification des images hyperspectrales dérivée de cette observation pourrait permettre dans certains cas de cartographier des variations de degré d'hydratation des minéraux avec une sensibilité notablement accrue par rapports aux critères spectraux généralement définis à de plus courtes longueurs d'onde comme la profondeur de la bande à $1,9\ \mu\text{m}$. Nous avons entamé la validation de cette méthode sur des observations au sein desquelles des minéraux fortement hydratés, argiles et sulfates, ont été observés. Les résultats obtenus se révélant très prometteurs, il semble envisageable d'étendre l'emploi de cette méthode à d'autres parties de la surface martienne afin d'affiner la cartographie de l'hydratation minérale à des échelles régionales.

L'utilisation conjointe d'une large mosaïque de données OMEGA à l'échelle globale et de la carte d'inertie thermique obtenue par l'instrument TES permet de confirmer d'une part que la taille des grains du régolithe influe sur la force de la bande d'absorption à $3\ \mu\text{m}$ et d'autre part que cette influence se manifeste surtout pour les grains les plus fins, d'un diamètre inférieur à une centaine de micromètres. L'emploi simultané des mesures spectrales dans l'infrarouge proche et des mesures d'inertie thermique dans l'infrarouge lointain serait également souhaitable à l'échelle locale afin de mieux prendre en compte les variations spatiales de la taille des grains ou de la densité du régolithe. Le jeu de données de l'instrument TES ne permettant pas d'atteindre les résolutions spatiales des données OMEGA, l'utilisation de cartes d'inertie thermique réalisées à partir des mesures de l'imageur multispectral THEMIS est donc à envisager. Notons néanmoins qu'il subsiste une difficulté majeure quant à l'utilisation conjointe des deux méthodes. Celle-ci réside dans la différence de profondeur de sondage du régolithe en infrarouge réfléchi et en infrarouge thermique. Ainsi, les valeurs d'inertie thermique mesurées sur des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de centimètres ne sont pas toujours représentatives de la fine couche de surface sondée par le rayonnement réfléchi dans le proche-infrarouge.

Enfin, nous n'avons fait qu'entamer l'analyse des données multi-angulaires CRISM pour déterminer les fonctions de phase de la surface martienne à différentes longueurs d'onde. Si les premiers résultats, encore très préliminaires et non définitifs, ne sont pas mentionnés dans le corps de cette thèse, ceux-ci semblent néanmoins clairement indiquer des comportements très proches de ceux attendus à la lumière des études en laboratoire. Si ces résultats sont confirmés à plus grande échelle, il deviendrait alors possible d'envisager de meilleures séparations des contributions de la surface et de l'atmosphère grâce à l'emploi des données hyperspectrales multiangulaires. Si une certaine homogénéité spatiale dans la dépendance de la force de la bande à $3\text{ }\mu\text{m}$ à l'angle de phase est avérée, il sera également possible de corriger au premier ordre les biais potentiels engendrés par les variations de géométrie de mesure dans la cartographie de l'hydratation minérale.

Le développement du dispositif expérimental SERAC, qui autorise le contrôle de l'hydratation des échantillons, nous a permis de compléter nos études des signatures spectrales des minéraux hydratés. La comparaison des signatures de l'eau adsorbée sur six analogues plausibles du régolithe martien révèle de nombreux traits communs qui rendent le spectre de l'eau adsorbée toujours très proche de celui de l'eau liquide mais également une variabilité certaine en terme de forme et de position des bandes. La comparaison entre les signatures spectrales de l'eau adsorbée et de l'eau structurale permet de mettre en évidence des différences plus marquées encore. L'ensemble des spectres mesurés constitue désormais une base de données spectrales précieuse pour l'analyse des données de télédétection. Cette base de données permet notamment d'évaluer la pertinence des critères spectraux destinés à estimer l'hydratation des surfaces ou d'apprécier la sensibilité des différentes zones du spectre à l'effet de l'adsorption ou de la désorption d'eau. Signalons à ce propos qu'outre l'utilisation de cette base de données spectrale aux fins de nos propres analyses, nous souhaitons rendre la totalité des spectres en réflexion mesurés lors de cette thèse disponibles pour la communauté scientifique concernée. Aussi, les spectres mesurés grâce au dispositif SERAC ou sous conditions ambiantes seront-ils inclus dans la base de données « GhoSST » actuellement en développement au laboratoire.

En dehors de l'aspect spectroscopique évoqué jusqu'à présent, la mise au point de l'expérience SERAC nous a également permis d'aborder le volet thermodynamique de la description des interactions entre minéraux et vapeur d'eau. La mesure des isothermes d'adsorption et de désorption pour les six analogues a mis en évidence une forte variabilité des quantités d'eau échangées ainsi que de la forme même des isothermes, traduisant la variabilité des surfaces spécifiques et des processus d'interaction. Les premiers jeux de résultats obtenus nous ont également amenés à nous intéresser aux cinétiques d'échange entre atmosphère et minéraux. Le dispositif expérimental développé nous semble particulièrement adapté à une étude détaillée de l'influence de l'adsorption sur la diffusion de l'eau au travers du régolithe.

Les mesures d'isothermes et de surfaces spécifiques tout comme les mesures de cinétique de la diffusion revêtent une importance fondamentale pour la compréhension et la modélisation du cycle de l'eau actuel sur Mars, notamment au regard des mises en évidence récentes de

considérables accumulations de glace dans le sous-sol aux latitudes polaires comme tropicales. Si un rôle important du régolithe s'avère nécessaire pour protéger la glace d'une sublimation rapide, les modèles physiques de transport d'eau ne s'accordent pas actuellement sur les processus permettant cette préservation. De même, faute d'une connaissance même approximative des propriétés d'adsorption du régolithe, il est actuellement impossible d'établir un bilan des quantités d'eau mises en oeuvre dans les échanges entre atmosphère et surface à l'échelle des cycles diurnes ou saisonniers.

Le traitement des données OMEGA et l'utilisation conjointe d'un modèle météorologique de type GCM sont potentiellement en mesure de fournir de précieuses informations sur ces grandes problématiques. L'analyse que nous avons entamée s'est malheureusement heurtée à la difficulté de la distinction entre les contributions de l'hydratation en surface et des très fines couches d'aérosols de glace atmosphériques. La concomitance d'une indétermination dans l'interprétation des signatures spectrales et des évolutions spatio-temporelles parallèles de l'hydratation et des aérosols de glace nous poussent en effet à la prudence quant à la signification de la relation observée entre les signatures spectrales de l'eau et les valeurs modélisées d'humidité relative au sol. Lever cette indétermination sera la première étape indispensable à toute nouvelle étude envisagée sur ce sujet.

Plusieurs des études menées durant cette thèse mettent en exergue des difficultés inhérentes à l'extraction de grandeurs quantitatives à partir des spectres mesurés en réflexion ou à la distinction des contributions de la surface et de l'atmosphère au signal spectroscopique enregistré. Si des ébauches de méthodes visant à lever ces difficultés dans certaines situations particulières sont évoquées à plusieurs reprises, des solutions plus générales et robustes aux différents problèmes rencontrés seront vraisemblablement apportées à plus long terme par des croisements plus aboutis entre les jeux de données d'origines différentes et le recours systématique à la modélisation physique des données observées. Il est d'ailleurs probable qu'à la faveur d'une diminution programmée de la fréquence des missions spatiales vers Mars, les prochaines années se révéleront propices aux consolidations des interprétations des jeux de données orbitaux existants et à l'élaboration de synthèses englobant les apports des différentes méthodes. Parallèlement à ce travail sur les données, les différents modèles physiques, qu'ils concernent la météorologie martienne ou les processus de transfert d'énergie et de matière dans le régolithe, seront sans doute affinés pour mieux s'accorder aux observables. A cette étape plus qu'à toute autre, des déterminations expérimentales précises des paramètres requis par les modèles seront nécessaires et le choix des analogues pressentis pour représenter les sols martiens restera crucial tant qu'aucun échantillon de la surface martienne ne sera disponible pour des analyses en laboratoire.

Dans l'attente du retour d'un échantillon de la surface martienne, objectif de la future mission internationale « Mars Sample Return », les différentes missions au sol planifiées, en cours ou déjà réalisées fourniront des renseignements indispensables à la sélection d'analogues plausibles pour les études en laboratoire et à la vérification des paramètres déduits des études en

télédétection. D'un intérêt tout particulier pour les thématiques abordées durant cette thèse, la mission Phoenix a permis différents types de mesures in-situ près du pôle Nord de Mars (longitude : 234,25° et latitude : 68,22°) alors que de nombreux instruments orbitaux incluant OMEGA et CRISM observaient cette même région depuis l'orbite martienne. Les résultats des différentes investigations menées sur ce site commencent tout juste à être communiqués alors que la rédaction de cette thèse touche à sa fin. Il ne fait aucun doute que ces résultats permettront des avancées majeures sur la thématique des échanges d'eau entre minéraux de surface et atmosphère. La poursuite des travaux entrepris lors de cette thèse pourra donc vraisemblablement s'appuyer sur ces résultats pour ajouter de nouvelles contraintes fortes à plusieurs des problématiques abordées.

Bibliographie

- J. ADAMS et A. FILICE : Spectral reflectance 0.4 to 2.0 microns of silicate rock powders. *J. Geophys. Res.*, 72, 5705–5715, 1967.
- C. C. ALLEN, R. V. MORRIS, K. M. JAGER, D. C. GOLDEN, D. J. LINDSTROM, M. M. LINDSTROM et J. P. LOCKWOOD : Martian Regolith Simulant JSC Mars-1. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 29, 1690–+, 1998.
- C. C. ALLEN, R. V. MORRIS, D. J. LINDSTROM, M. M. LINDSTROM et J. P. LOCKWOOD : JSC Mars-1 - Martian regolith simulant. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 28, 27–+, 1997.
- D. M. ANDERSON, E. S. GAFFNEY et P. F. LOW : Frost Phenomena on Mars. *Science*, 155, 319–322, 1967.
- T. APPÉRÉ, B. SCHMITT, A. POMMEROL, S. DOUTÉ, P. BECK, F. FORGET, Y. LANGEVIN, J.-P. BIBRING et B. GONDET : Spatial and temporal distributions of the water ice annulus during recession of the northern seasonal condensates on mars. *In Third International Workshop on the Mars Atmosphere : Modeling and Observations, Williamsburg, Virginia*, 2008.
- J. R. ARONSON, A. G. EMSLIE et H. G. MCLINDEN : Infrared spectra from particulate surfaces. *Science*, 152, 345–346, 1966.
- V. R. BAKER, M. H. CARR, V. C. GULICK, C. R. WILLIAMS et M. S. MARLEY : *Channels and valley networks*, pages 493–522. Mars, 1992.
- J. L. BANDFIELD : Global mineral distributions on Mars. *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 107, 5042–+, 2002.
- J. L. BANDFIELD et W. C. FELDMAN : Martian high latitude permafrost depth and surface cover thermal inertia distributions. *J. Geophys. Res.*, 113, 2008.
- J. L. BANDFIELD, T. D. GLOTCH et P. R. CHRISTENSEN : Spectroscopic Identification of Carbonate Minerals in the Martian Dust. *Science*, 301, 1084–1087, 2003.
- J. L. BANDFIELD, V. E. HAMILTON et P. R. CHRISTENSEN : A global view of martian surface compositions from mgs-tes. *Science*, 287, 1626–1630, 2000.
- A. BANIN, B. C. CLARK et H. WÄNKE : Surface chemistry and mineralogy. pages 594–625, 1992.

- D. BARATOUX, P. PINET, A. GENDRIN, L. KANNER, J. MUSTARD, Y. DAYDOU, J. VAUCHER et J.-P. BIBRING : Mineralogical structure of the subsurface of Syrtis Major from OMEGA observations of lobate ejecta blankets. *J. Geophys. Res.*, 112, 8—, 2007.
- J. F. BELL, H. Y. MCSWEEN, J. A. CRISP, R. V. MORRIS, S. L. MURCHIE, N. T. BRIDGES, J. R. JOHNSON, D. T. BRITT, M. P. GOLOMBEK, H. J. MOORE, A. GHOSH, J. L. BISHOP, R. C. ANDERSON, J. BRÜCKNER, T. ECONOMOU, J. P. GREENWOOD, H. P. GUNNLAUGSSON, R. M. HARGRAVES, S. HVIID, J. M. KNUDSEN, M. B. MADSEN, R. REID, R. RIEDER et L. SODERBLOM : Mineralogic and compositional properties of Martian soil and dust : Results from Mars Pathfinder. *J. Geophys. Res.*, 105, 1721–1756, 2000.
- J. P. BIBRING, Y. LANGEVIN, A. GENDRIN, B. GONDET, F. POULET, M. BERTHÉ, A. SOUFFLOT, R. ARVIDSON, N. MANGOLD, J. MUSTARD et P. DROSSART : Mars surface diversity as revealed by the omega/mars express observations. *Science*, 307, 1576–1581, 2005.
- J.-P. BIBRING, Y. LANGEVIN, J. F. MUSTARD, F. POULET, R. ARVIDSON, A. GENDRIN, B. GONDET, N. MANGOLD, P. PINET et F. FORGET : Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science*, 312, 400–404, 2006.
- J. P. BIBRING, Y. LANGEVIN, F. POULET, A. GENDRIN, B. GONDET, M. BERTHE, A. SOUFFLOT, M. DROSSART, P. andCombes, G. BELLUCCI, V. MOROZ, N. MANGOLD, B. SCHMITT et THE OMEGA TEAM : Perennial water ice identified in the south polar cap of mars. *Nature*, 428, 627–630, 2004a.
- J.-P. BIBRING, Y. LANGEVIN, A. SOUFFLOT, C. COMBES et C. CARA : Results from the ISM experiment. *Nature*, 341, 591–593, 1989.
- J.-P. BIBRING, A. SOUFFLOT, M. BERTHÉ, Y. LANGEVIN, B. GONDET, P. DROSSART, M. BOUYÉ, M. COMBES, P. PUGET, A. SEMERY, G. BELLUCCI, V. FORMISANO, V. MOROZ, V. KOTTISOV, G. BONELLO, S. ERARD, O. FORNI, A. GENDRIN, N. MANAUD, F. POULET, G. POULLEAU, T. ENCRENAZ, T. FOUCHET, R. MELCHIORI, F. ALTIERI, N. IGNATIEV, D. TITOV, L. ZASOVA, A. CORADINI, F. CAPACIONNI, P. CERRONI, S. FONTI, N. MANGOLD, P. PINET, B. SCHMITT, C. SOTIN, E. HAUBER, H. HOFFMANN, R. JAUMANN, U. KELLER, R. ARVIDSON, J. MUSTARD et F. FORGET : *OMEGA : Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité*, pages 37–49. ESA SP-1240 : Mars Express : the Scientific Payload, 2004b.
- D. L. BISH, J. WILLIAM CAREY, D. T. VANIMAN et S. J. CHIPERA : Stability of hydrous minerals on the martian surface. *Icarus*, 164, 96–103, 2003.
- J. L. BISHOP et C. M. PIETERS : Low-temperature and low atmospheric pressure infrared reflectance spectroscopy of mars soil analog materials. *J. Geophys. Res.*, 100, 5369–5379, 1995.
- J. L. BISHOP, C. M. PIETERS et R. G. BURNS : Reflectance and moessbauer spectroscopy of ferrihydrite-montmorillonite assemblages as mars soil analog materials. *Geochim. Chosmoschim. Acta*, 57, 4583–4595, 1993.
- J. L. BISHOP, C. M. PIETERS et J. O. EDWARDS : Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 42, 702–716, 1994.

-
- G. BONELLO, P. BERTHET et L. D'HENDECOURT : Identification of Magnesium Sulfate Hydration State Derived from NIR Reflectance Spectroscopy. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 36, 1996–+, 2005.
- N. BONNEFOY : *Développement d'un spectro-goniomètre pour l'étude de la réflectance bidirectionnelle des surfaces géophysiques. Application au soufre et perspectives pour le satellite Io*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2003.
- H. M. BÖTTGER, S. R. LEWIS, P. L. READ et F. FORGET : The effect of a global dust storm on simulations of the Martian water cycle. *Geophys. Res. Lett.*, 31, 22702–+, 2004.
- H. M. BÖTTGER, S. R. LEWIS, P. L. READ et F. FORGET : The effects of the martian regolith on GCM water cycle simulations. *Icarus*, 177, 174–189, 2005.
- W. V. BOYNTON, W. C. FELDMAN, S. W. SQUYRES, T. H. PRETTYMAN, J. BRUCKNER, L. G. EVANS, R. C. REEDY, R. STARR, J. R. ARNOLD, D. M. DRAKE, P. A. J. ENGLERT, A. E. METZGER, Igor MITROFANOV, J. I. TROMBKA, C. D'USTON, H. WANKE, O. GASNAULT, D. K. HAMARA, D. M. JANES, R. L. MARCIALIS, S. MAURICE, I. MIKHEEVA, G. J. TAYLOR, R. TOKAR et C. SHINOHARA : Distribution of Hydrogen in the Near Surface of Mars : Evidence for Subsurface Ice Deposits. *Science*, 297(5578), 81–85, 2002.
- O. BRISSAUD, B. SCHMITT, N. BONNEFOY, S. DOUTÉ, P. RABOU, W. GRUNDY et M. FILY : Spectrogonio radiometer for the study of the bidirectional reflectance and polarization functions of planetary surfaces. 1. design and tests. *Applied Optics*, 43, 1926–1937, 2004.
- S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. S. DEMING et E. TELLER : *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1723, 1940.
- S. BRUNAUER, P. H. EMMET et E. TELLER : Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 309–319, 1938.
- K. L. BRYSON, V. CHEVRIER, D. W. G. SEARS et R. ULRICH : Stability of ice on Mars and the water vapor diurnal cycle : Experimental study of the sublimation of ice through a fine-grained basaltic regolith. *Icarus*, 196, 446–458, 2008.
- M. G. BURNETT, A. K. GALWAY et C. LAWTHORP : Ideality of water vapour and its adsorption on the glass surfaces of a conventional glass vacuum apparatus at 295 K between 0 and 10 torr. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 4301–4304, 1996.
- W. M. CALVIN : Variation of the 3- μ m absorption feature on Mars : Observations over eastern Valles Marineris by the Mariner 6 infrared spectrometer. *J. Geophys. Res.*, 102, 9097–9108, 1997.
- W. M. CALVIN : Hydration on Mars : A New Method for Rapid Assessment of Extremes. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 38, 1390–+, 2007.
- W. M. CALVIN et R. N. CLARK : Spectral distinctions between the leading and trailing hemispheres of Callisto - New observations. *Icarus*, 104, 69–78, 1993.
- W. M. CALVIN, T. V. V. KING et R. N. CLARK : Hydrous carbonates on Mars? evidence from Mariner 6/7 infrared spectrometer and ground-based telescopic spectra. *J. Geophys. Res.*, 99, 14659–14675, 1994.

- R. W. CARLSON, M. S. ANDERSON, R. MEHLMAN et R. E. JOHNSON : Distribution of hydrate on Europa : Further evidence for sulfuric acid hydrate. *Icarus*, 177, 461–471, 2005.
- M. H. CARR : *Water on Mars*. Oxford University Press, 1996.
- S. CHANDRASEKHAR : *Radiative transfer*. New York : Dover, 1960, 1960.
- V. CHEVRIER et P. E. MATHÉ : Mineralogy and evolution of the surface of Mars : A review. *Planet. Space Sci.*, 55, 289–314, 2007.
- V. CHEVRIER, D. R. OSTROWSKI et D. W. G. SEARS : Experimental study of the sublimation of ice through an unconsolidated clay layer : Implications for the stability of ice on Mars and the possible diurnal variations in atmospheric water. *Icarus*, 196, 459–476, 2008.
- V. CHEVRIER, F. POULET et J.-P. BIBRING : Early geochemical environment of Mars as determined from thermodynamics of phyllosilicates. *Nature*, 448, 60–63, 2007.
- V. D. CHEVRIER, W. G. SEARS, J. D. CHITTENDEN, L. A. ROE, R. ULRICH, K. BRYSON, L. BILLINGSLEY et J. HANLEY : Sublimation rate of ice under simulated mars conditions and the effect of layers of mock regolith jsc mars-1. *Geophys. Res. Lett.*, 34, 2007.
- S. J. CHIPERA et D. T. VANIMAN : Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 241–250, 2007.
- I.-M. CHOU et R. R. SEAL : Magnesium and calcium sulfate stabilities and the water budget of Mars. *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 112, 11004–+, 2007.
- P. R. CHRISTENSEN, J. L. BANDFIELD, R. N. CLARK, K. S. EDGETT, V. E. HAMILTON, T. HOEFEN, H. H. KIEFFER, R. O. KUZMIN, M. D. LANE, M. C. MALIN, R. V. MORRIS, J. C. PEARL, R. PEARSON, T. L. ROUSH, S. W. RUFF et M. D. SMITH : Detection of crystalline hematite mineralization on mars by the thermal emission spectrometer : Evidence for near-surface water. *J. Geophys. Res.*, 105, 9623–9642, 2000.
- P. R. CHRISTENSEN, R. V. MORRIS, M. D. LANE, J. L. BANDFIELD et M. C. MALIN : Global mapping of Martian hematite mineral deposits : Remnants of water-driven processes on early Mars. *J. Geophys. Res.*, 106, 23873–23886, 2001.
- B. C. CLARK, A. K. BAIRD, R. J. WELDON, D. M. TSUSAKI, L. SCHNABEL et M. P. CANDELARIA : Chemical composition of Martian fines. *J. Geophys. Res.*, 87, 10059–10067, 1982.
- R. N. CLARK : Spectral properties of mixtures of montmorillonite and dark grains - Implications for remote sensing minerals containing chemically and physically adsorbed water. *J. Geophys. Res.*, 88, 10635–10644, 1983.
- R. N. CLARK, T. V. V. KING, M. KLEJWA, G. A. SWAYZE et N. VERGO : High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *J. Geophys. Res.*, 95, 12653–12680, 1990.
- R. N. CLARK et T. L. ROUSH : Reflectance spectroscopy - Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *J. Geophys. Res.*, 89, 6329–6340, 1984.
- S. M. CLIFFORD : A model for the hydrologic and climatic behavior of water on mars. *J. Geophys. Res.*, 98, 10973–11016, 1993.

-
- S. M. CLIFFORD et D. HILLEL : The stability of ground ice in the equatorial region of Mars. *J. Geophys. Res.*, 88, 2445–2455, 1983.
- S. M. CLIFFORD et T. J. PARKER : The Evolution of the Martian Hydrosphere : Implications for the Fate of a Primordial Ocean and the Current State of the Northern Plains. *Icarus*, 154, 40–79, 2001.
- E. A. CLOUTIS, M. A. CRAIG et D. T. BAILEY : Bidirectional Reflectance Properties of Orthopyroxene. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 38, 1300–+, 2007.
- E. A. CLOUTIS, M. A. CRAIG, R. V. KRUIZELECKY, W. R. JAMROZ, A. SCOTT, F. C. HAWTHORNE et S. A. MERTZMAN : Spectral reflectance properties of minerals exposed to simulated Mars surface conditions. *Icarus*, 195, 140–168, 2008.
- C. D. COOPER et J. F. MUSTARD : Effects of Very Fine Particle Size on Reflectance Spectra of Smectite and Palagonitic Soil. *Icarus*, 142, 557–570, 1999.
- A. M. CORD, P. C. PINET, Y. DAYDOU et S. D. CHEVREL : Planetary regolith surface analogs : optimized determination of hapke parameters using multi-angular spectro-imaging laboratory data. *Icarus*, 165, 414–427, 2003.
- A. M. CORD, P. C. PINET, Y. DAYDOU et S. D. CHEVREL : Experimental determination of the surface photometric contribution in the spectral reflectance deconvolution processes for a simulated martian crater-like regolithic target. *Icarus*, 175, 78–91, 2005.
- P. M. COSTANZO et S. GUGGENHEIM : Baseline studies of the clay minerals society source clays : Preface. *Clays and clay minerals*, 49, 371–371, 2001.
- F. COSTARD, F. FORGET, N. MANGOLD et J. P. PEULVAST : Formation of recent martian debris flows by melting of near-surface ground ice at high obliquity. *Science*, 295, 110–113, 2002.
- J. C. DANN, A. H. HOLZHEID, T. L. GROVE et H. Y. MCSWEEN, Jr. : Phase equilibria of the Shergotty meteorite : Constraints on pre-eruptive water contents of martian magmas and fractional crystallization under hydrous conditions. *Meteoritics and Planetary Science*, 36, 793–806, 2001.
- C. DE BERGH, H. BOEHNHARDT, M. A. BARUCCI, M. LAZZARIN, S. FORNASIER, J. ROMON-MARTIN, G. P. TOZZI, A. DORESSOUNDIRAM et E. DOTTO : Aqueous altered silicates at the surface of two Plutinos ? *A&A*, 416, 791–798, 2004.
- P. DELMELLE, F. VILLIERAS et M. PELLETIER : Surface area, porosity and water adsorption properties of fine volcanic ash particles. *Bull. Volcanol.*, 67, 160–169, 2005.
- K. M. DONTSOVA, L. D. NORTON, C. T. JOHNSTON et J. M. BIGHAM : Influence of exchangeable cations on water adsorption by soil clays. *Soil Science Society of America Journal*, 68, 1218–1227, 2004.
- S. DOUTÉ, W. GRUNDY, F. DEVEDEUX, B. SCHMITT et O. BRISSAUD : Experimental study of visible and IR light reflection by planetary-like granular materials. *EGS - AGU - EUG Joint Assembly, Abstracts from the meeting held in Nice, France, 6 - 11 April 2003, abstract #12152*, pages 12152–+, 2003.

- S. DOUTÉ et B. SCHMITT : A multilayer bidirectional reflectance model for the analysis of planetary surface hyperspectral images at visible and near-infrared wavelengths. *J. Geophys. Res.*, 103, 31367–31390, 1998.
- T. ENCRENAZ, T. FOUCHET, R. MELCHIORRI, P. DROSSART, B. GONDET, Y. LANGEVIN, J.-P. BIBRING, F. FORGET et B. BÉZARD : Seasonal variations of the martian CO over Hellas as observed by OMEGA/Mars Express. *A&A*, 459, 265–270, 2006.
- T. ENCRENAZ, T. FOUCHET, R. MELCHIORRI, P. DROSSART, B. GONDET, Y. LANGEVIN, J.-P. BIBRING, F. FORGET, L. MALTAGLIATI, D. TITOV et V. FORMISANO : A study of the Martian water vapor over Hellas using OMEGA and PFS aboard Mars Express. *A&A*, 484, 547–553, 2008.
- T. ENCRENAZ, R. MELCHIORRI, T. FOUCHET, P. DROSSART, E. LELLOUCH, B. GONDET, J.-P. BIBRING, Y. LANGEVIN, D. TITOV, N. IGNATIEV et F. FORGET : A mapping of martian water sublimation during early northern summer using OMEGA/Mars Express. *A&A*, 441, L9–L12, 2005.
- S. ERARD : A spectro-photometric model of Mars in the near-infrared. *Geophys. Res. Lett.*, 28, 1291–1294, 2001.
- S. ERARD et W. CALVIN : New composite spectra of Mars, 0.4–5.7 μm . *Icarus*, 130, 449–460, 1997.
- A. G. FAIRÉN, D. FERNÁNDEZ-REMOLAR, J. M. DOHM, V. R. BAKER et R. AMILS : Inhibition of carbonate synthesis in acidic oceans on early Mars. *Nature*, 431, 423–426, 2004.
- F. P. FANALE et W. A. CANNON : Adsorption on the martian regolith. *Nature*, 230, 502–504, 1971.
- F. P. FANALE et W. A. CANNON : Exchange of absorbed H₂O and CO₂ between the regolith and atmosphere of Mars caused by changes in surface insolation. *J. Geophys. Res.*, 79, 3397–3402, 1974.
- F. P. FANALE, J. R. SALVAIL, A. P. ZENT et S. E. POSTAWKO : Global distribution and migration of subsurface ice on Mars. *Icarus*, 67, 1–18, 1986.
- W. H. FARRAND, J. F. BELL, J. R. JOHNSON, B. L. JOLLIFF, A. H. KNOLL, S. M. MCLENNAN, S. W. SQUYRES, W. M. CALVIN, J. P. GROTZINGER, R. V. MORRIS, J. SODERBLUM, S. D. THOMPSON, W. A. WATTERS et A. S. YEN : Visible and near-infrared multispectral analysis of rocks at Meridiani Planum, Mars, by the Mars Exploration Rover Opportunity. *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 112, 6–+, 2007.
- W. C. FELDMAN, W. V. BOYNTON, R. L. TOKAR, T. H. PRETTYMAN, O. GASNAULT, S. W. SQUYRES, R. C. ELPHIC, D. J. LAWRENCE, S. L. LAWSON, S. MAURICE, G. W. MCKINNEY, K. R. MOORE et R. C. REEDY : Global Distribution of Neutrons from Mars : Results from Mars Odyssey. *Science*, 297(5578), 75–78, 2002.
- W. C. FELDMAN, T. H. PRETTYMAN, S. MAURICE, J. J. PLAUT, D. L. BISH, D. T. VANIMAN, M. T. MELLON, A. E. METZGER, S. W. SQUYRES, S. KARUNATILLAKE, W. V. BOYNTON, R. C. ELPHIC, H. O. FUNSTEN, D. J. LAWRENCE et R. L. TOKAR : Global distribution of near-surface hydrogen on Mars. *J. Geophys. Res.*, 109, 9006–+, 2004.

-
- E. M. FISCHER et C. M. PIETERS : The continuum slope of Mars - Bidirectional reflectance investigations and applications to Olympus Mons. *Icarus*, 102, 185–202, 1993.
- F. FORGET, R. M. HABERLE, F. MONTMESSIN, B. LEVRARD et J. W. HEAD : Formation of Glaciers on Mars by Atmospheric Precipitation at High Obliquity. *Science*, 311(5759), 368–371, 2006.
- F. FORGET, F. HOURDIN, R. FOURNIER, C. HOURDIN, O. TALAGRAND, M. COLLINS, S. R. LEWIS, P. L. READ et J.-P. HUOT : Improved general circulation models of the Martian atmosphere from the surface to above 80 km. *J. Geophys. Res.*, 104, 24155–24176, 1999.
- F. FORGET, A. SPIGA, B. DOLLA, S. VINATIER, R. MELCHIORRI, P. DROSSART, A. GENDRIN, J.-P. BIBRING, Y. LANGEVIN et B. GONDET : Remote sensing of surface pressure on Mars with the Mars Express/OMEGA spectrometer : 1. Retrieval method. *J. Geophys. Res.*, 112, 8–+, 2007.
- V. FORMISANO, D. GRASSI, N. I. IGNATIEV et L. ZASOVA : IRIS Mariner 9 data revisited : water and dust daily cycles. *Planet. Space Sci.*, 49, 1331–1346, 2001.
- E. K. FRINAK, C. D. MASHBURN, M. A. TOLBERT et O. B. TOON : Infrared characterization of water uptake by low-temperature Na-montmorillonite : Implications for Earth and Mars. *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 110, 9308–+, 2005.
- A. GENDRIN, N. MANGOLD, J. BIBRING, Y. LANGEVIN, B. GONDET, F. POULET, G. BONNELLO, C. QUANTIN, J. MUSTARD, R. ARVIDSON et S. LEMOUÉLIC : Sulfates in martian layered terrains : The omega/mars express view. *Science*, 307, 1587–1591, 2005.
- G. GEORGIEV, J. E. BUTLER et J. J. BUTLER : Bidirectional reflectance distribution function and directional-hemispherical reflectance of a martian regolith simulant. *Optical Engineering*, 44, 6202–+, 2005.
- J. L. GOODING : Soil mineralogy and chemistry on Mars - Possible clues from salts and clays in SNC meteorites. *Icarus*, 99, 28–41, 1992.
- J. GRADIE et J. VEVERKA : The wavelength dependence of phase coefficients. *Icarus*, 66, 455–467, 1986.
- S. J. GREGG et K. S. W. SING : *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, 1982.
- J. L. GRIFFES, R. E. ARVIDSON, F. POULET et A. GENDRIN : Geologic and spectral mapping of etched terrain deposits in northern Meridiani Planum. *J. Geophys. Res.*, 112, 8–+, 2007.
- W. M. GRUNDY, S. DOUTÉ et B. SCHMITT : A Monte Carlo ray-tracing model for scattering and polarization by large particles with complex shapes. *J. Geophys. Res.*, 105, 29290–29314, 2000.
- W. M. GRUNDY et B. SCHMITT : The temperature-dependent near-infrared absorption spectrum of hexagonal H₂O ice. *J. Geophys. Res.*, 103, 25809–25822, 1998.
- Y. GRYNKO et Y. SHKURATOV : Ray tracing simulation of light scattering by spherical clusters consisting of particles with different shapes. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 106, 56–62, 2007.

- S. GUGGENHEIM et A.F. KOSTER VAN GROOS : Baseline studies of the clay minerals society source clays : Thermal analysis. *Clays and Clay Minerals*, 49, 433–443, 2001.
- K. GUNDERSON, B. LÜTHI, P. RUSSELL et N. THOMAS : Visible/NIR photometric signatures of liquid water in Martian regolith simulant. *Planet. Space Sci.*, 55, 1272–1282, 2007.
- R. M. HABERLE, H. HOUBEN, J. R. BARNES et R. E. YOUNG : A simplified three-dimensional model for Martian climate studies. *J. Geophys. Res.*, 102, 9051–9068, 1997.
- R. M. HABERLE et B. M. JAKOSKY : Sublimation and transport of water from the north residual polar CAP on Mars. *J. Geophys. Res.*, 95, 1423–1437, 1990.
- B. HAPKE : Bidirectional reflectance spectroscopy. 1. Theory. *J. Geophys. Res.*, 86, 4571–4586, 1981.
- B. HAPKE : *Theory of reflectance and emittance spectroscopy*. Topics in Remote Sensing, Cambridge, UK : Cambridge University Press, |c1993, 1993.
- B. HAPKE : Bidirectional Reflectance Spectroscopy5. The Coherent Backscatter Opposition Effect and Anisotropic Scattering. *Icarus*, 157, 523–534, 2002.
- W. K. HARTMANN et G. NEUKUM : Cratering Chronology and the Evolution of Mars. *Space Science Reviews*, 96, 165–194, 2001.
- S. HASEGAWA, K. MURAKAWA, M. ISHIGURO, H. NONAKA, N. TAKATO, C. J. DAVIS, M. UENO et T. HIROI : Evidence of hydrated and/or hydroxylated minerals on the surface of asteroid 4 Vesta. *Geophys. Res. Lett.*, 30, 2–1, 2003.
- III HEAD, James W., Harald HIESINGER, Mikhail A. IVANOV, Mikhail A. KRESLAVSKY, Stephen PRATT et Bradley J. THOMSON : Possible Ancient Oceans on Mars : Evidence from Mars Orbiter Laser Altimeter Data. *Science*, 286(5447), 2134–2137, 1999.
- J. W. HEAD, J. F. MUSTARD, M. A. KRESLAVSKY, R. E. MILLIKEN et D. R. MARCHANT : Recent ice ages on Mars. *Nature*, 426, 797–802, 2003.
- J. W. HEAD, G. NEUKUM, R. JAUMANN, H. HIESINGER, E. HAUBER, M. CARR, P. MASSON, B. FOING, H. HOFFMANN, M. KRESLAVSKY, S. WERNER, S. MILKOVICH, S. VAN GASSELT et T. H. CO-INVESTIGATOR TEAM : Tropical to mid-latitude snow and ice accumulation, flow and glaciation on mars. *Nature*, 434, 346–351, 2005.
- E. J. M. HENSEN, T. J. TAMBACH, A. BLIEK et B. SMIT : Adsorption isotherms of water in Li-, Na-, and K-montmorillonite by molecular simulation. *J. Chem. Phys.*, 115, 3322–3329, 2001.
- L. G. HENYEVY et J. L. GREENSTEIN : Diffuse radiation in the Galaxy. *ApJ*, 93, 70–83, 1941.
- J. W. HOLT, A. SAFAEINILI, J. J. PLAUT, D. A. YOUNG, J. W. HEAD, R. J. PHILLIPS, B. A. CAMPBELL, L. M. CARTER, Y. GIM, R. SEU et SHARAD TEAM : Radar Sounding Evidence for Ice within Lobate Debris Aprons Near Hellas Basin, Mid-Southern Latitudes of Mars. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 39, 2441–+, 2008.
- H. HOUBEN, R. M. HABERLE, R. E. YOUNG et A. P. ZENT : Modeling the Martian seasonal water cycle. *J. Geophys. Res.*, 102, 9069–9084, 1997.

-
- T. L. HUDSON, O. AHARONSON, N. SCHORGHOFER, C. B. FARMER, M. H. HECHT et N. T. BRIDGES : Water vapor diffusion in Mars subsurface environments. *J. Geophys. Res.*, 112, 5016–+, 2007.
- G. R. HUNT : *Spectroscopic properties of rock and minerals.*, volume Handbook of Physical Properties of Rock. CRC Press, Boca Raton, FL., 1982.
- G. R. HUNT, L. M. LOGAN et J. W. SALISBURY : Mars : Components of infrared spectra and the composition of the dust cloud. *Icarus*, 18, 459–469, 1973.
- B. M. JAKOSKY : The role of seasonal reservoirs in the Mars water cycle. I Seasonal exchange of water with the regolith. *Icarus*, 55, 1–39, 1983a.
- B. M. JAKOSKY : The role of seasonal reservoirs in the Mars water cycle II. Coupled models of the regolith, the polar caps, and atmospheric transport. *Icarus*, 55, 19–39, 1983b.
- B. M. JAKOSKY, A. P. ZENT et R. W. ZUREK : The Mars Water Cycle : Determining the Role of Exchange with the Regolith. *Icarus*, 130, 87–95, 1997.
- P. B. JAMES, H. H. KIEFFER et D. A. PAIGE : *The seasonal cycle of carbon dioxide on Mars*, pages 934–968. Mars, 1992.
- J. JÄNCHEN, D. L. BISH, D. T. F. MÖHLMANN et H. STACH : Investigation of the water sorption properties of Mars-relevant micro- and mesoporous minerals. *Icarus*, 180, 353–358, 2006.
- J. R. JOHNSON, M. K. SHEPARD, W. GRUNDY, R. V. MORRIS et T. S. WHITE : Spectrogoniometric Measurements and Models of Mars Analog Soils. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 38, 1288–+, 2007.
- D. JOUGLET, F. POULET, Y. LANGEVIN, J.-P. BIBRING, B. GONDET et M. VINCENDON : Hydration of the Martian Southern Hemisphere Using the OMEGA Dataset. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 39, 1752–+, 2008.
- D. JOUGLET, F. POULET, R. E. MILLIKEN, J. F. MUSTARD, J.-P. BIBRING, Y. LANGEVIN, B. GONDET et C. GOMEZ : Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA : 1. Analysis of the 3 μm hydration feature. *J. Geophys. Res.*, 112, 8–+, 2007.
- A. KAMEI et A. M. NAKAMURA : Laboratory Study of the Bidirectional Reflectance of Powdered Surfaces : On the Asymmetry Parameter of Asteroid Photometric Data. *Icarus*, 156, 551–561, 2002.
- L. E. KIRKLAND : *Infrared spectroscopy of Mars*. Thèse de doctorat, Rice University, Houston, Tx, 1999.
- G. KLINGELHÖFER, R. V. MORRIS, B. BERNHARDT, C. SCHRÖDER, D. S. RODIONOV, P. A. DE SOUZA, A. YEN, R. GELLERT, E. N. EVLANOV, B. ZUBKOV, J. FOH, U. BONNES, E. KANKELEIT, P. GÜTLICH, D. W. MING, F. RENZ, T. WDOWIAK, S. W. SQUYRES et R. E. ARVIDSON : Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer Spectrometer. *Science*, 306, 1740–1745, 2004.
- R. O. KUZMIN, P. R. CHRISTENSEN et M. Y. ZOLOTOV : Global mapping of martian bound water at 6.1 microns based on tes data : Seasonal hydration-dehydration of surface minerals. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 35, 2004.

- R. O. KUZMIN, P. R. CHRISTENSEN, M. Y. ZOLOTOV et S. ANWAR : Mapping of Seasonal Bound Water Content Variations on the Martian Surface Based on the TES Data. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 37, 1846–+, 2006.
- R. O. KUZMIN, E. V. ZABALUEVA et P. R. CHRISTENSEN : Estimation and Mapping of the Winter-Time Increase of the Water Ice Amount in the Martian Surface Soil Based on the TES TI Seasonal Variations Analysis. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 39, 1565–+, 2008.
- R. O. KUZMIN, E. V. ZABALUEVA, I. G. MITROFANOV, M. L. LITVAK, A. V. RODIN, W. V. BOYNTON et R. S. SAUNDERS : Seasonal redistribution of water in the superficial martian regolith : Results from the mars odyssey high-energy neutron detector (hend). *Solar System Research*, 41, 89–102, 2007.
- Y. LANGEVIN, F. POULET, J. BIBRING et B. GONDET : Sulfates in the north polar region of mars detected by omega/mars express. *Science*, 307, 1584–1586, 2005.
- I. LANGMUIR : The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part 1. solids. *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 2221–2295, 1916.
- J. LASKAR, A. C. M. CORREIA, M. GASTINEAU, F. JOUTEL, B. LEVRARD et P. ROBUTEL : Long term evolution and chaotic diffusion of the insolation quantities of Mars. *Icarus*, 170, 343–364, 2004.
- J. LASKAR, F. JOUTEL et P. ROBUTEL : Stabilization of the earth’s obliquity by the moon. *Nature*, 361, 615–617, 1993.
- J. LASKAR et P. ROBUTEL : The chaotic obliquity of the planets. *Nature*, 361, 608–612, 1993.
- A. LE BRAS et S. ERARD : Reflectance spectra of regolith analogs in the mid-infrared : effects of grain size. *Planet. Space Sci.*, 51, 281–294, 2003.
- W. J. LIKOS et N. LU : Water Adsorption Characteristics of Smectite/Kaolinite Clay Mixtures for Engineered Waste Barriers. In *Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference*, pages 3057–+, 2001.
- D. LOIZEAU, N. MANGOLD, F. POULET, J.-P. BIBRING, A. GENDRIN, V. ANSAN, C. GOMEZ, B. GONDET, Y. LANGEVIN, P. MASSON et G. NEUKUM : Phyllosilicates in the Mawrth Vallis region of Mars. *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 112, 8–+, 2007.
- R. P. J. LYON : *Evaluation of infrared spectroscopy for compositional analysis of lunar and planetary soils. Part II : rough and powdered surfaces*. NASA-CR-100, Washington, DC., 1964.
- M. C. MALIN et K. S. EDGETT : Evidence for recent groundwater seepage and surface runoff on mars. *Science*, 288, 2330–2335, 2000.
- M. C. MALIN et K. S. EDGETT : Evidence for Persistent Flow and Aqueous Sedimentation on Early Mars. *Science*, 302(5652), 1931–1934, 2003.
- M. C. MALIN, K. S. EDGETT, L. V. POSIOLOVA, S. M. MCCOLLEY et E. Z. NOE DOBREA : Present-Day Impact Cratering Rate and Contemporary Gully Activity on Mars. *Science*, 314(5805), 1573–1577, 2006.

-
- L. MALTAGLIATI, D. V. TITOV, T. ENCRENAZ, R. MELCHIORRI, F. FORGET, M. GARCIA-COMAS, H. U. KELLER, Y. LANGEVIN et J.-P. BIBRING : Observations of atmospheric water vapor above the Tharsis volcanoes on Mars with the OMEGA/MEx imaging spectrometer. *Icarus*, 194, 53–64, 2008.
- A. MANCEAU et W. P. GATES : Surface structural model for ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 45, 448–460, 1997.
- N. MANGOLD, A. GENDRIN, B. GONDET, S. LEMOUELIC, C. QUANTIN, V. ANSAN, J.-P. BIBRING, Y. LANGEVIN, P. MASSON et G. NEUKUM : Spectral and geological study of the sulfate-rich region of West Candor Chasma, Mars. *Icarus*, 194, 519–543, 2008.
- N. MANGOLD, C. QUANTIN, V. ANSAN, C. DELACOURT et P. ALLEMAND : Evidence for Precipitation on Mars from Dendritic Valleys in the Valles Marineris Area. *Science*, 305 (5680), 78–81, 2004.
- S. MANICKAVASAGAM et M.P. MENGUC : Effective optical properties of pulverized coal particles determined from FT-IR spectrometer experiments. *Energy & fuels*, 7, 860–869, 1993.
- T. Z. MARTIN et H. H. KIEFFER : Improved Access to Martian Infrared Radiometry/spectroscopy Datasets. 16, 523–+, 1985.
- T. B. MCCORD, G. B. HANSEN, D. L. MATSON, T. V. JOHNSON, J. K. CROWLEY, F. P. FANALE, R. W. CARLSON, W. D. SMYTHE, P. D. MARTIN, C. A. HIBBITS, J. C. GRANAHAN et A. OCAMPO : Hydrated salt minerals on europa's surface from the galileo near-infrared mapping spectrometer (nims) investigation. *J. Geophys. Res.*, 104, 11827–11851, 1999.
- R. MELCHIORRI, T. ENCRENAZ, T. FOUCHET, P. DROSSART, E. LELLOUCH, B. GONDET, J.-P. BIBRING, Y. LANGEVIN, B. SCHMITT, D. TITOV et N. IGNATIEV : Water vapor mapping on Mars using OMEGA/Mars Express. *Planet. Space Sci.*, 55, 333–342, 2007.
- M. T. MELLON et B. M. JAKOSKY : Geographic variations in the thermal and diffusive stability of ground ice on Mars. *J. Geophys. Res.*, 98, 3345–3364, 1993.
- F. M. MICHEL, L. EHM, S. M. ANTAO, P. L. LEE, P. J. CHUPAS, G. LIU, D. R. STRONGIN, M. A. A. SCHOONEN, B. L. PHILLIPS et J. B. PARISE : The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science*, 316(5832), 1726–1729, 2007a.
- F.M. MICHEL, L. EHM, A.J. CELESTIAN, M.A.A. SCHOONEN, J.B. PARISE, G. LIU, D.R. STRONGIN, S.M. ANTAO, P.J. CHUPAS, P.L. LEE, K. KNORR, H. EULERT, J. KIM, C.P. GREY, W.Q. HAN et J. GILLOW : Similarities in 2- and 6-line ferrihydrite based on pair distribution function analysis of x-ray total scattering. *Chemistry of Materials*, 19(6), 1489–1496, 2007b. ISSN 0897-4756.
- R. E. MILLIKEN et J. F. MUSTARD : Quantifying absolute water content of minerals using near-infrared reflectance spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 110, 12001–+, 2005.
- R. E. MILLIKEN et J. F. MUSTARD : Estimating the water content of hydrated minerals using reflectance spectroscopy. I. Effects of darkening agents and low-albedo materials. *Icarus*, 189, 550–573, 2007a.
- R. E. MILLIKEN et J. F. MUSTARD : Estimating the water content of hydrated minerals using reflectance spectroscopy. II. Effects of particle size. *Icarus*, 189, 574–588, 2007b.

- R. E. MILLIKEN, J. F. MUSTARD et D. L. GOLDSBY : Viscous flow features on the surface of Mars : Observations from high-resolution Mars Orbiter Camera (MOC) images. *J. Geophys. Res.*, 108, 5057–+, 2003.
- R. E. MILLIKEN, J. F. MUSTARD, F. POULET, D. JOUGLET, J.-P. BIBRING, B. GONDET et Y. LANGEVIN : Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA : 2. H₂O content of the surface. *J. Geophys. Res.*, 112, 8–+, 2007.
- I. MITROFANOV, D. ANFIMOV, A. KOZYREV, M. LITVAK, A. SANIN, V. TRET'YAKOV, A. KRYLOV, V. SHVETSOV, W. BOYNTON, C. SHINOHARA, D. HAMARA et R. S. SAUNDERS : Maps of subsurface hydrogen from the high energy neutron detector, mars odyssey. *Science*, 297, 78–81, 2002.
- M. MIYAMOTO et M. E. ZOLENSKY : Infrared diffuse reflectance spectra of carbonaceous chondrites : Amount of hydrous minerals. *Meteoritics*, 29, 849–853, 1994.
- F. MONTMESSIN, F. FORGET, P. RANNOU, M. CABANE et R. M. HABERLE : Origin and role of water ice clouds in the Martian water cycle as inferred from a general circulation model. *J. Geophys. Res.*, 109, 10004–+, 2004.
- R.W. MOONEY, A.G. KEENAN et L.A. WOOD : Adsorption of water vapor by montmorillonite. i. heat of desorption and application of bet theory. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1367–1371, 1952.
- V. I. MOROZ : The infrared spectrum of mars (1.1 - 4.1 μm .). *Soviet Astronomy*, 8, 273, 1964.
- R. V. MORRIS, W. W. MENDELL et S. C. NEELY : Application of Kubelka-Munk theory of diffuse reflectance to geologic problems - The role of scattering. *Geophys. Res. Lett.*, 9, 113–116, 1982.
- S. MURCHIE, R. ARVIDSON, P. BEDINI, K. BEISSER, J.-P. BIBRING, J. BISHOP, J. BOLDT, P. CAVENDER, T. CHOO, R. T. CLANCY, E. H. DARLINGTON, D. DES MARAIS, R. ESPIRITU, D. FORT, R. GREEN, E. GUINNESS, J. HAYES, C. HASH, K. HEFFERNAN, J. HEMMLER, G. HEYLER, D. HUMM, J. HUTCHESON, N. IZENBERG, R. LEE, J. LEES, D. LOHR, E. MALARET, T. MARTIN, J. A. MCGOVERN, P. MCGUIRE, R. MORRIS, J. MUSTARD, S. PELKEY, E. RHODES, M. ROBINSON, T. ROUSH, E. SCHAEFER, G. SEAGRAVE, F. SEELLOS, P. SILVERGLATE, S. SLAVNEY, M. SMITH, W.-J. SHYONG, K. STROHBEHN, H. TAYLOR, P. THOMPSON, B. TOSSMAN, M. WIRZBURGER et M. WOLFF : Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) on Mars Reconnaissance Orbiter (MRO). *J. Geophys. Res.*, 112, 5–+, 2007.
- S. MURCHIE, L. KIRKLAND, S. ERARD, J. MUSTARD et M. ROBINSON : Near-infrared spectral variations of martian surface materials from ism imaging spectrometer data. *Icarus*, 147, 444–471, 2000.
- J. B. MURRAY, J. MULLER, G. NEUKUM, S. C. WERNER, S. VAN GASSELT, E. HAUBER, W. J. MARKIEWICZ, J. W. HEAD, B. H. FOING, D. PAGE, K. L. MITCHELL, G. PORTYANKINA et T. H. CO-INVESTIGATOR TEAM : Evidence from the mars express high resolution stereo camera for a frozen sea close to mars' equator. *Nature*, 434, 352–356, 2005.
- J. F. MUSTARD et J. E. HAYS : Effects of Hyperfine Particles on Reflectance Spectra from 0.3 to 25 μm . *Icarus*, 125, 145–163, 1997.

-
- J. F. MUSTARD, S. L. MURCHIE, S. M. PELKEY, B. L. EHLMANN, R. E. MILLIKEN, J. A. GRANT, J.-P. BIBRING, F. POULET, J. BISHOP, E. N. DOBREA, L. ROACH, F. SEELOS, R. E. ARVIDSON, S. WISEMAN, R. GREEN, C. HASH, D. HUMM, E. MALARET, J. A. MCGOVERN, K. SEELOS, T. CLANCY, R. CLARK, D. D. MARAIS, N. IZENBERG, A. KNUDSON, Y. LANGEVIN, T. MARTIN, P. MCGUIRE, R. MORRIS, M. ROBINSON, T. ROUSH, M. SMITH, G. SWAYZE, H. TAYLOR, T. TITUS et M. WOLFF : Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument. *Nature*, 454, 305–309, 2008.
- J. F. MUSTARD et C. M. PIETERS : Photometric phase functions of common geologic minerals and applications to quantitative analysis of mineral mixture reflectance spectra. *J. Geophys. Res.*, 94, 13619–13634, 1989.
- G. A. NEUMANN, M. T. ZUBER, M. A. WIECZOREK, P. J. MCGOVERN, F. G. LEMOINE et D. E. SMITH : Crustal structure of Mars from gravity and topography. *J. Geophys. Res.*, 109, 8002–+, 2004.
- E. Z. NOE DOBREA, J. F. BELL III, M. J. WOLFF et K. D. GORDON : H₂O- and OH- bearing minerals in the martian regolith : analysis of 1997 observations from hst/nicmos. *Icarus*, 166, 1–20, 2003.
- N. OCKMAN : The infrared and raman spectra of ice. *Phil. Mag. Suppl.*, 7, 199–220, 1958.
- M. M. OSTERLOO, V. E. HAMILTON, J. L. BANDFIELD, T. D. GLOTCH, A. M. BALDRIDGE, P. R. CHRISTENSEN, L. L. TORNABENE et F. S. ANDERSON : Chloride-Bearing Materials in the Southern Highlands of Mars. *Science*, 319(5870), 1651–1654, 2008.
- T. J. PARKER, D. S. GORSLINE, R. S. SAUNDERS, D. C. PIERI et D. M. SCHNEEBERGER : Coastal geomorphology of the Martian northern plains. *J. Geophys. Res.*, 98, 11061–+, 1993.
- T. J. PARKER, R. S. SAUNDERS et D. M. SCHNEEBERGER : Transitional morphology in west Deuteronilus Mensae, Mars - Implications for modification of the lowland/upland boundary. *Icarus*, 82, 111–145, 1989.
- J. T. PERRON, J. X. MITROVICA, M. MANGA, I. MATSUYAMA et M. A. RICHARDS : Evidence for an ancient martian ocean in the topography of deformed shorelines. *Nature*, 447, 840–843, 2007.
- R. C. PETERSON et R. WANG : Crystal molds on Mars : Melting of a possible new mineral species to create Martian chaotic terrain. *Geology*, 34, 957–+, 2006.
- C. M. PIETERS : Strength of mineral absorption features in the transmitted component of near-infrared reflected light - First results from RELAB. *J. Geophys. Res.*, 88, 9534–9544, 1983.
- G. C. PIMENTEL, P. B. FORNEY et K. C. HERR : Evidence about hydrate and solid water in the Martian surface from the 1969 Mariner infrared spectrometer. *J. Geophys. Res.*, 79, 1623–1634, 1974.

- J. J. PLAUT, G. PICARDI, A. SAFAEINILI, A. B. IVANOV, S. M. MILKOVICH, A. CICCHETTI, W. KOFMAN, J. MOUGINOT, W. M. FARRELL, R. J. PHILLIPS, S. M. CLIFFORD, A. FRIGERI, R. OROSEI, C. FEDERICO, I. P. WILLIAMS, D. A. GURNETT, E. NIELSEN, T. HAGFORS, E. HEGGY, E. R. STOFAN, D. PLETTEMEIER, T. R. WATTERS, C. J. LEUSCHEN et P. EDENHOFER : Subsurface Radar Sounding of the South Polar Layered Deposits of Mars. *Science*, 316, 92–, 2007.
- J. J. PLAUT, A. SAFAEINILI, J. W. HOLT, R. J. PHILLIPS, B. A. CAMPBELL, L. M. CARTER, C. LEUSCHEN, Y. GIM, R. SEU et SHARAD TEAM : Radar Evidence for Ice in Lobate Debris Aprons in the Mid-Northern Latitudes of Mars. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 39, 2290–+, 2008.
- A. POMMEROL, B. SCHMITT, J.-P. BIBRING et OMEGA TEAM : Origins of the Spatial Variations of the Water-of-Hydration Near-Infrared Absorption Bands Observed by OMEGA/Mars Express on the Martian Surface. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 38, 1787–+, 2007.
- F. POULET, J.-P. BIBRING, J. F. MUSTARD, A. GENDRIN, N. MANGOLD, Y. LANGEVIN, R. E. ARVIDSON, B. GONDET et C. GOMEZ : Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature*, 438, 623–627, 2005.
- F. POULET et S. ERARD : Nonlinear spectral mixing : Quantitative analysis of laboratory mineral mixtures. *J. Geophys. Res.*, 109, 2009–+, 2004.
- F. POULET, C. GOMEZ, J.-P. BIBRING, Y. LANGEVIN, B. GONDET, P. PINET, G. BELLUCI et J. MUSTARD : Martian surface mineralogy from Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité on board the Mars Express spacecraft (OMEGA/MEEx) : Global mineral maps. *J. Geophys. Res.*, 112, 8–+, 2007.
- M. A. PRESLEY et P. R. CHRISTENSEN : The effect of bulk density and particle size sorting on the thermal conductivity of particulate materials under Martian atmospheric pressures. *J. Geophys. Res.*, 102, 9221–9230, 1997a.
- M. A. PRESLEY et P. R. CHRISTENSEN : Thermal conductivity measurements of particulate materials 1. A review. *J. Geophys. Res.*, 102, 6535–6550, 1997b.
- M. A. PRESLEY et P. R. CHRISTENSEN : Thermal conductivity measurements of particulate materials 2. results. *J. Geophys. Res.*, 102, 6551–6566, 1997c.
- O. PRIETO-BALLESTEROS, D. FERNANDEZ-REMOLAR, E. MATEO-MARTÍ, M. FERNANDEZ-SAMPEDRO, J. S. KARGEL, L. R. FRIEDLANDER et J. A. MARTÍN-GAGO : Phase Stability Experiments of Hydrated Magnesium Sulfates at Environmental Conditions of Martian Surface. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 38, 1512–+, 2007.
- N. E. PUTZIG et M. T. MELLON : Apparent thermal inertia and the surface heterogeneity of Mars. *Icarus*, 191, 68–94, 2007a.
- N. E. PUTZIG et M. T. MELLON : Thermal behavior of horizontally mixed surfaces on Mars. *Icarus*, 191, 52–67, 2007b.
- N. E. PUTZIG, M. T. MELLON, K. A. KRETKE et R. E. ARVIDSON : Global thermal inertia and surface properties of mars from the mgs mapping mission. *Icarus*, 173, 325–341, 2005.

-
- E. QUIRICO, S. DOUTE, B. SCHMITT, C. DE BERGH, D. P. CRUIKSHANK, T. C. OWEN, T. R. GEBALLE et T. L. ROUSH : Composition, Physical State, and Distribution of Ices at the Surface of Triton. *Icarus*, 139, 159–178, 1999.
- D. G. RANCOURT et J. F. MEUNIER : Constraints on structural models of ferrihydrite as a nanocrystalline material. *American Mineralogist*, 93, 1412–1417, 2008.
- T. RICHARD, L. MERCURY, F. POULET et L. D’HENDECOURT : Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy as a tool to characterise water in adsorption/confinement situations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 125–136, 2006.
- M. I. RICHARDSON et R. J. WILSON : Investigation of the nature and stability of the Martian seasonal water cycle with a general circulation model. *J. Geophys. Res.*, 107, 5031–+, 2002.
- E. RINNERT : *Etats d’hydratation d’argiles suivis par analyses vibrationnelles de l’eau et des hydroxyles dans le proche infrarouge : Application aux systèmes saponite et bentonite*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2004.
- A. S. RIVKIN, J. K. DAVIES, J. R. JOHNSON, S. L. ELLISON, D. E. TRILLING, R. H. BROWN et L. A. LEBOSKY : Hydrogen concentrations on C-class asteroids derived from remote sensing. *Meteoritics and Planetary Science*, 38, 1383–1398, 2003.
- A. S. RIVKIN, L. A. MCFADDEN, R. P. BINZEL et M. SYKES : Rotationally-resolved spectroscopy of Vesta I : 2–4 μm region. *Icarus*, 180, 464–472, 2006.
- L. H. ROACH, J. F. MUSTARD, S. L. MURCHIE, O. AHARONSON, T. LOWENSTEIN, C. M. WEITZ, R. E. ARVIDSON, J. L. BISHOP, K. W. LEWIS, K. LICHTENBERG, F. P. SEELOS et CRISM SCIENCE TEAM : Sulfate Mineral Stratigraphy in Valles Marineris Interior Layered Deposits. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 39, 1891–+, 2008a.
- L. H. ROACH, J. F. MUSTARD, S. L. MURCHIE, J.-P. BIBRING, R. E. ARVIDSON, J. L. BISHOP, R. E. MILLIKEN, F. P. SEELOS et CRISM SCIENCE TEAM : Constraints on the Rate of Sulfate Phase Changes in Valles Marineris Interior Layered Deposits. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 39, 1823–+, 2008b.
- T. L. ROUSH : Near-infrared (0.67–4.7 μm) optical constants estimated for montmorillonite. *Icarus*, 179, 259–264, 2005.
- T. L. ROUSH, J. POLLACK, C. STOKER, F. WITTEBORN, J. BREGMAN, D. WOODEN et D. RANK : CO₂/3- and SO₂/4- bearing Anionic Complexes Detected in Martian Atmospheric Dust. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 20, 928–+, 1989.
- J. A. RYAN, R. D. SHARMAN et R. D. LUCICH : Mars water vapor, near-surface. *J. Geophys. Res.*, 87, 7279–7284, 1982.
- Y. RYSKIN : *The vibrations of protons in minerals : hydroxyl, water and ammonium.*, volume The infrared spectra of minerals, pages 137–182. Mineral Soc. Lond., 1974.
- S. E. H. SAKIMOTO, T. K. P. GREGG et A. L. FAGAN : Mechanical and Flow Models Constraints on the Origins of Platy Flows on Mars : Lava, Frozen Sea or Something Rather Muddy? *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, 38, 2441–+, 2007.
- J. W. SALISBURY et A. WALD : The role of volume scattering in reducing spectral contrast of reststrahlen bands in spectra of powdered minerals. *Icarus*, 96, 121–128, 1992.

- J. W. SALISBURY et L. S. WALTER : Thermal Infrared (2.5-13.5 μm) Spectroscopic Remote Sensing of Igneous Rock Types on Particulate Planetary Surfaces. *J. Geophys. Res.*, 94, 9192-9202, 1989.
- F. SALLES : *Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques*. Thèse de doctorat, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 2006.
- F. SALLES, I. BEURROIES, O. BILDSTEIN, M. JULLIEN, J. RAYNAL, R. DENOYEL et H. V. DAMME : A calorimetric study of mesoscopic swelling and hydration sequence in solid na-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 39, 186-201, 2008.
- K. SATO, M. MIYAMOTO et M. E. ZOLENSKY : Absorption bands near 3 microns in diffuse reflectance spectra of carbonaceous chondrites : Comparison with asteroids. *Meteoritics and Planetary Science*, 32, 503-507, 1997.
- H. SAVIJAERVI : Mars boundary layer modeling : Diurnal moisture cycle and soil properties at the Viking Lander 1 Site. *Icarus*, 117, 120-127, 1995.
- F. SCHMIDT : *Classification de la surface de Mars par imagerie hyperspectrale OMEGA. Suivi spatio-temporel et étude des dépôts saisonniers de CO₂ et H₂O*. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- B. SCHMITT, E. QUIRICO, F. TROTTA et W. M. GRUNDY : Optical Properties of Ices from UV to Infrared. In B. SCHMITT, C. DE BERGH et M. FESTOU, éditeurs : *Solar System Ices*, volume 227 de *Astrophysics and Space Science Library*, pages 199-+, 1998.
- B. SCHMITT, F. SCHMIDT, S. DOUTÉ, Y. LANGEVIN, F. FORGET, J.-P. BIBRING, B. GONDET et OMEGA TEAM : Recession of the Northern Seasonal Condensates on Mars by OMEGA/Mars Express. *Fourth Mars Polar Science Conference*, 1323, 8050-+, 2006.
- N. SCHORGHOFER et O. AHARONSON : Stability and exchange of subsurface ice on Mars. *J. Geophys. Res.*, 110, 5003-+, 2005.
- D. SEGELSTEIN : The complex refractive index of water. Mémoire de D.E.A., Univ. of Mo. at Kansas City, Kansas City, 1981.
- M. K. SHEPARD et P. HELFENSTEIN : A test of the Hapke photometric model. *J. Geophys. Res.*, 112, 3001-+, 2007.
- Y. G. SHKURATOV et L. STARUKHINA : A model of spectral albedo of particulate surfaces : Implications for optical properties of the moon. *Icarus*, 137, 235-246, 1999.
- Y. G. SHKURATOV et Y. S. GRYNKO : Light scattering by media composed of semitransparent particles of different shapes in ray optics approximation : consequences for spectroscopy, photometry, and polarimetry of planetary regoliths. *Icarus*, 173, 16-28, 2005.
- Y. G. SHKURATOV, D. G. STANKEVICH, D. V. PETROV, P. C. PINET, A. M. CORD, Y. H. DAYDOU et S. D. CHEVREL : Interpreting photometry of regolith-like surfaces with different topographies : shadowing and multiple scattering. *Icarus*, 173, 3-15, 2005.

-
- D. E. SMITH, M. T. ZUBER, S. C. SOLOMON, R. J. PHILLIPS, J. W. HEAD, J. B. GARVIN, W. B. BANERDT, D. O. MUHLEMAN, G. H. PETTENGILL, G. A. NEUMANN, F. G. LEMOINE, J. B. ABSHIRE, O. AHARONSON, D. C. BROWN, S. A. HAUCK, A. B. IVANOV, P. J. MCGOVERN, H. J. ZWALLY et T. C. DUXBURY : The Global Topography of Mars and Implications for Surface Evolution. *Science*, 284, 1495–+, 1999.
- M. D. SMITH : Interannual variability in TES atmospheric observations of Mars during 1999–2003. *Icarus*, 167, 148–165, 2004.
- R. SMOLUCHOWSKI : Mars : Retention of ice-particulate. *Science*, 159, 1348–1350, 1968.
- A. SPIGA, F. FORGET, B. DOLLA, S. VINATIER, R. MELCHIORRI, P. DROSSART, A. GENDRIN, J.-P. BIBRING, Y. LANGEVIN et B. GONDET : Remote sensing of surface pressure on Mars with the Mars Express/OMEGA spectrometer : 2. Meteorological maps. *J. Geophys. Res.*, 112, 8–+, 2007.
- S. W. SQUYRES et M. H. CARR : Geomorphic evidence for the distribution of ground ice on Mars. *Science*, 231, 249–252, 1986.
- S. W. SQUYRES, J. P. GROTZINGER, R. E. ARVIDSON, J. F. BELL, W. CALVIN, P. R. CHRISTENSEN, B. C. CLARK, J. A. CRISP, W. H. FARRAND, K. E. HERKENHOFF, J. R. JOHNSON, G. KLINGELHÖFER, A. H. KNOLL, S. M. MCLENNAN, H. Y. MCSWEEN, R. V. MORRIS, J. W. RICE, R. RIEDER et L. A. SODERBLOM : In Situ Evidence for an Ancient Aqueous Environment at Meridiani Planum, Mars. *Science*, 306, 1709–1714, 2004.
- M. STOMP, J. HUISMAN, L. J. STAL et H. C. P. MATTHIJS : Colorful niches of phototrophic microorganisms shaped by vibrations of the water molecule. *ISME J*, 1(4), 271–282, 2007.
- D. V. TITOV, W. J. MARKIEWICZ, N. THOMAS, H. U. KELLER, R. M. SABLOTNY, M. G. TOMASKO, M. T. LEMMON et P. H. SMITH : Measurements of the atmospheric water vapor on Mars by the Imager for Mars Pathfinder. *J. Geophys. Res.*, 104, 9019–9026, 1999.
- D. V. TITOV, V. I. MOROZ et Y. M. GEKTIN : Aerosol component of the Martian atmosphere and its variability from the results of infrared radiometry in the Termoscan/Phobos-2 experiment. *Planet. Space Sci.*, 45, 637–651, 1997.
- P. TOULMIN, III, H. J. ROSE, Jr., R. P. CHRISTIAN, A. K. BAIRD, P. H. EVANS, B. C. CLARK, K. KEIL et W. C. KELLIHER : Geochemical and mineralogical interpretation of the Viking inorganic chemical results. *J. Geophys. Res.*, 82, 4625–4634, 1977.
- A. H. TREIMAN, R. A. BARRETT et J. L. GOODING : Preterrestrial aqueous alteration of the Lafayette (SNC) meteorite. *Meteoritics*, 28, 86–97, 1993.
- L. M. VAN KEULEN, T. B. MCCORD, G. B. HANSEN, C. A. HIBBITTS et J. K. CROWLEY : The Effect of Grain Size on the Near-Infrared Reflectance Spectra of Some Hydrated Salt Minerals. *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, pages 1539–+, 2000.
- D. T. VANIMAN, D. L. BISH, S. J. CHIPERA, C. I. FIALIPS, J. WILLIAM CAREY et W. C. FELDMAN : Magnesium sulphate salts and the history of water on Mars. *Nature*, 431, 663–665, 2004.
- F. VILAS, S. M. LEDERER, S. L. GILL, K. S. JARVIS et J. E. THOMAS-OSIP : Aqueous alteration affecting the irregular outer planets satellites : Evidence from spectral reflectance. *Icarus*, 180, 453–463, 2006.

- W. WAGNER et A. PRUSS : *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, 387–535, 2002.
- K. L. WAGSTAFF, T. N. TITUS, A. B. IVANOV, R. CASTAÑO et J. L. BANDFIELD : Observations of the north polar water ice annulus on Mars using THEMIS and TES. *Planet. Space Sci.*, 56, 256–265, 2008.
- A. WANG, J. J. FREEMAN, B. L. JOLLIFF et I.-M. CHOU : Sulfates on Mars : A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 6118–6135, 2006a.
- A. WANG, L. A. HASKIN, S. W. SQUYRES, B. L. JOLLIFF, L. CRUMPLER, R. GELLERT, C. SCHRÖDER, K. HERKENHOFF, J. HUROWITZ, N. J. TOSCA, W. H. FARRAND, R. ANDERSON et A. T. KNUDSON : Sulfate deposition in subsurface regolith in Gusev crater, Mars. *J. Geophys. Res.*, 111, 2–+, 2006b.
- A. WANG, R. L. KOROTEV, B. L. JOLLIFF, L. A. HASKIN, L. CRUMPLER, W. H. FARRAND, K. E. HERKENHOFF, P. DE SOUZA, A. G. KUSACK, J. A. HUROWITZ et N. J. TOSCA : Evidence of phyllosilicates in Woolly Patch, an altered rock encountered at West Spur, Columbia Hills, by the Spirit rover in Gusev crater, Mars. *J. Geophys. Res.*, 111, 2–+, 2006c.
- T. R. WATTERS, B. CAMPBELL, L. CARTER, C. J. LEUSCHEN, J. J. PLAUT, P. GIOVANNI, R. OROSEI, A. SAFAEINILI, S. M. CLIFFORD, W. M. FARRELL, A. B. IVANOV, R. J. PHILLIPS et E. R. STOFAN : Radar sounding of the medusae fossae formation mars : Equatorial ice or dry, low-density deposits ? *Science*, 318, 1025, 2007.
- P. G. WEIDLER : Bet sample pretreatment of synthetic ferrihydrite and its influence on the determination of surface area and porosity. *Journal of Porous Materials*, 4, 165–169, 1997.
- M. L. WHITING, L. LI et S. L. USTIN : Predicting water content using gaussian model on soil spectra. *Remote Sensing of Environment*, 89, 535–552, 2004.
- A. S. YEN, B. C. MURRAY et G. R. ROSSMAN : Water content of the martian soil : Laboratory simulations of reflectance spectra. *J. Geophys. Res.*, 103, 11125–11134, 1998.
- A. P. ZENT, R. M. HABERLE, H. C. HOUBEN et B. M. JAKOSKY : A coupled subsurface-boundary layer model of water on Mars. *J. Geophys. Res.*, 98, 3319–3337, 1993.
- A. P. ZENT, D. J. HOWARD et R. C. QUINN : H₂O adsorption on smectites : Application to the diurnal variation of H₂O in the Martian atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 106, 14667–14674, 2001.
- A. P. ZENT et R. C. QUINN : Measurement of H₂O adsorption under Mars-like conditions : Effects of adsorbent heterogeneity. *J. Geophys. Res.*, 102, 9085–9096, 1997.

Liste des publications et communications relatives à la thèse

Publications dans des revues à comité de lecture

- [1] **A. Pommerol** et B. Schmitt (2008), Strength of the H_2O near-infrared absorption bands in hydrated minerals : Effects of particle size and correlation with albedo, *J. Geophys. Res.*, 113, E10009, doi :10.1029/2007JE003069.
- [2] **A. Pommerol** et B. Schmitt (2008), Strength of the H_2O near-infrared absorption bands in hydrated minerals : Effects of measurement geometry, *J. Geophys. Res.*, 113, E12008 , doi :10.1029/2008JE003197.
- [3] **A. Pommerol**, B. Schmitt, P. Beck et O. Brissaud : Water sorption on Martian regolith analogs : thermodynamics and near-IR reflectance spectroscopy, *Icarus*, accepté pour publication.
- [4] M. Vincendon, Y. Langevin, F. Poulet, **A. Pommerol**, M. Wolff, J.-P. Bibring, B. Gondet, D. Jouglet et l'équipe OMEGA : Yearly and seasonal variations of low albedo terrains on Mars in the OMEGA dataset : constraints on aerosols properties and dust deposits, *Icarus*, sous presse.

Résumés soumis à des conférences internationales

- [1] **A. Pommerol** et B. Schmitt. Effects of surface texture and measurement geometry on the near infrared water-of-hydration absorption bands. Implications for the Martian regolith water content. *First European Planetary Science Conference*, Berlin, 2006.
- [2] **A. Pommerol**, B. Schmitt et O. Brissaud. Effects of surface texture and observation geometry on the near-infrared water-of-hydration absorption bands. *38th Lunar and Planetary Science Conference*, Houston, 2007.
- [3] **A. Pommerol**, B. Schmitt, J.P. Bibring et l'équipe OMEGA. Origins of the spatial variations of the water-of-hydration near-infrared absorption bands observed by OMEGA/Mars Express on the Martian surface. *38th Lunar and Planetary Science Conference*, Houston, 2007.
- [4] **A. Pommerol**, O. Brissaud, B. Schmitt, E. Quirico et S. Douté. Visible and Near-Infrared Reflectance Spectroscopy of Planetary Analog Materials. Experimental Facility at Laboratoire de Planetologie de Grenoble. *Second European Planetary Science Conference*, Potsdam, 2007.
- [5] **A. Pommerol**, B. Schmitt, J.-P. Bibring et l'équipe OMEGA. Associations between water and minerals on the Martian surface as seen by visible and near-infrared spectroscopy. *European Mars Science and Exploration Conference : Mars Express & ExoMars*, Noordwijk, 2007.
- [6] **A. Pommerol**, B. Schmitt et l'équipe OMEGA. Water-of-Hydration Near-IR Bands on Mars : Distinguishing Between the Effects of Hydration State and Surface Texture using OMEGA and TES Datasets. *39th Lunar and Planetary Science Conference*, Houston, 2008.
- [7] **A. Pommerol**, B. Schmitt et O. Brissaud. Experimental Study of Water Exchange Between Regolith and Atmosphere Under Martian Conditions : Thermodynamics and Spectroscopy. *39th Lunar and Planetary Science Conference*, Houston, 2008.

- [8] M. Vincendon, Y. Langevin, **A. Pommerol**, M.J. Wolff, J.P. Bibring, B. Gondet, D. Jouget et F. Poulet. Time Variations of Low Albedo Regions of Mars in the OMEGA/MEX Dataset. *39th Lunar and Planetary Science Conference*, Houston, 2008.
- [9] **A. Pommerol**, P. Beck, B. Schmitt et O. Brissaud. Water exchange between regolith and atmosphere under Martian conditions : an experimental study. *Mars Water Cycle Workshop*, Paris, 2008.
- [10] B. Schmitt, **A. Pommerol**, F. Schmidt, S. Douté, T. Appéré, F. Forget, Y. Langevin, J.-P. Bibring et B. Gondet. Extended water vapour sources during recession of the northern seasonal condensates on Mars. *Mars Water Cycle Workshop*, Paris, 2008.
- [11] B. Schmitt, P. Volcke, V. Gouanère, E. Quirico, N. Fray et **A. Pommerol**. STSP : data bases of Spectroscopy and Thermodynamics of Planetary Solids. *Third European Planetary Science Conference*, Munster, 2008.
- [12] T. Appéré, B. Schmitt, **A. Pommerol**, S. Douté, P. Beck, F. Forget, F. Schmidt, Y. Langevin, J.-P. Bibring et B. Gondet. Spatial and temporal distributions of the water ice annulus during recession of the northern seasonal condensates on Mars. *Third International Workshop on the Mars Atmosphere : Modeling and Observations*, Williamsburg, Virginia, 2008.
- [13] M. Vincendon, Y. Langevin, F. Poulet, **A. Pommerol**, M. Wolff, J.-P. Bibring, B. Gondet, D. Jouget et l'équipe OMEGA. Albedo change on Mars : the role of dust aerosols as seen by OMEGA. *Third International Workshop on the Mars Atmosphere : Modeling and Observations*, Williamsburg, Virginia, 2008.
- [14] **A. Pommerol**, B. Schmitt, P. Beck et O. Brissaud. Water sorption on Martian regolith analogs : near-infrared reflectance spectroscopy and thermodynamics. *40th Lunar and Planetary Science Conference*, Houston, 2009.
- [15] P. Beck, **A. Pommerol**, B. Schmitt et O. Brissaud. Experimental study of water transport across an adsorbing regolith. *40th Lunar and Planetary Science Conference*, Houston, 2009.

Résumés soumis à des conférences nationales

- [1] **A. Pommerol**, B. Schmitt et O. Brissaud. Effets de la texture des surfaces et de la géométrie d'observation sur les bandes d'absorption de l'hydratation minérale dans le proche infrarouge. *Congrès du PNP*, Nancy, 2006.
- [2] **A. Pommerol**, B. Schmitt et O. Brissaud. Near infrared reflectance spectroscopy of minerals and water associations. From the laboratory to Mars and beyond. *Journées de la SF2A*, Grenoble, 2007.

Résumé

Le rayonnement solaire réfléchi par la surface martienne dans la gamme spectrale du proche infrarouge permet l'observation de signatures de l'eau d'hydratation des minéraux du régolithe. Une succession d'instruments embarqués sur des sondes spatiales ont permis de caractériser les variations spatiales et saisonnières de ces signatures spectrales. L'interprétation physique des signaux spectroscopiques est cependant une tâche ardue dans le cas de la spectroscopie en réflexion. En effet, de nombreux paramètres de nature variée sont susceptibles d'influer sur le signal mesuré. Nous avons donc entrepris différentes études en laboratoire afin de déterminer les effets de la taille des particules, de divers modes de mélange ou des angles d'incidence, d'émergence et de phase sur la force de deux bandes d'absorption à 1,9 et 3 μm . En utilisant conjointement des mesures de spectres en laboratoire et une simulation numérique du transfert radiatif dans les milieux granulaires, nous avons pu établir des relations quantitatives entre les différents paramètres. Parallèlement à ce travail, nous avons développé une facilité expérimentale originale permettant de mesurer les isothermes d'adsorption et de désorption d'analogues du régolithe martien sous des conditions proches de celles de la surface de Mars. Dans le même temps, les spectres en réflectance dans le visible et le proche infrarouge sont mesurés. Les résultats obtenus renseignent d'une part sur les interactions possibles entre la vapeur d'eau atmosphérique et des analogues de différentes natures et d'autre part sur les propriétés spectroscopiques de l'eau d'hydratation. Nous présentons enfin des exemples d'analyse d'observations obtenues par l'instrument OMEGA / Mars Express montrant comment les résultats obtenus précédemment s'appliquent au cas de la surface martienne. Les causes possibles des variations spatiales et temporelles des signatures spectrales de la surface sont notamment étudiées.

Abstract

The Solar light reflected by the Martian surface in the spectral range of near infrared reveals the signature of water present in hydrated minerals located in the regolith. Successive remote-sensing instruments on-board space probes characterized the spatial and seasonal variabilities of these spectral signatures. However, the physical interpretation of spectroscopic signals is highly challenging in the case of reflexion spectroscopy. Many parameters concerning different aspects of the measurement are likely to influence the reflectance spectra. In the laboratory, we studied the effects of particles size, mixtures between different materials, incidence, emergence and phase angle on the strength of two absorption bands at 1,9 and 3 μm . Using simultaneously laboratory measurements and radiative transfer numerical modeling, we were able to derive quantitative relationships between those parameters. In the same time, we developed an original experimental facility designed to measure adsorption and desorption isotherms of Martian regolith analog materials under conditions representative of the Martian surface. Visible and near infrared reflectance spectra are also measured at each step of the hydration and dehydration processes. Results allow better understanding of the possible interactions between water and minerals and the spectroscopic properties of water-of-hydration. Finally, we show how results obtained in the laboratory apply to the case of the Martian surface thanks to the OMEGA / Mars Express dataset. The causes of spatial and seasonal variabilities of the surface spectral signatures are especially discussed.